

**Untersuchungen
zur Kinetik und zum Mechanismus
der Boudouard-Reaktion am Eisen
im Millibar-Bereich**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Heinrich Körner
aus Bamberg

1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Untersuchungen
zur Kinetik und zum Mechanismus
der Boudouard-Reaktion am Eisen
im Millibar-Bereich**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Heinrich Körner
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Juli 1983

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1980 bis Mai 1983 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und für die intensiven Diskussionen bei der Deutung der Ergebnisse.

Herrn Dipl.-Phys. H. Landes danke ich für die Unterstützung bei der Erstellung und Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und für seine wertvollen Diskussionsbeiträge.

Mein Dank gilt ferner den Mitarbeitern des Instituts für ihre Unterstützung in Wort und Tat sowie den Angestellten der Institutswerkstätten für ihre sorgfältige Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	2
2.	Experimentelles	4
2.1	Versuchsaufbau	4
2.1.1	UHV-Apparatur	4
2.1.2	Druckmessung und Druckreduktion	4
2.1.3	Widerstands- und Temperaturmessung	13
2.2	Versuchsdurchführung	13
2.2.1	Vorbereitung	13
2.2.2	Eichung des Massenspektrometers	15
2.2.3	Durchführung der Messung	23
2.2.4	Auswertung	25
2.2.4.1	Partialdruckanalyse	25
2.2.4.2	Widerstand und spezifischer Widerstand	27
2.2.4.3	Schichtdickenbestimmung	29
2.3	Fehlerabschätzung	30
3.	Vorkenntnisse	34
3.1	CO-Adsorption am Eisen	34
3.2	CO ₂ -Adsorption am Eisen	36
4.	Meßergebnisse und deren Interpretation	38
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	38
4.2	Reaktion von CO am Eisen	40
4.2.1	Allgemeine Beobachtungen	40
4.2.2	Temperaturabhängigkeit	42
4.2.3	Filmdickenabhängigkeit	62
4.2.4	Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidruck	70

4.3	Einfluß und Reaktion von CO_2	83
4.4	Reaktion von CO an partiell oxidierten Filmen	87
4.5	Umsetzungen an carburierten Filmen	95
4.5.1	Carburierung der Eisenfilme durch Kohlen- wasserstoffzersetzung	95
4.5.2	Reaktion von CO an teilweise carburierten Filmen	98
4.5.3	Reaktionen an vollständig carburierten Filmen	103
4.5.3.1	Verhalten von Kohlenmonoxid an vollständig carburierten Filmen	103
4.5.3.2	Reaktion von Sauerstoff am vollständig carburierten Film	105
4.5.3.3	Reaktion von CO an einem partiell oxidier- ten, vollständig carburierten Film	106
4.5.3.4	Einwirkung von Sauerstoff auf vollständig carburierte, mit CO vorbelegte Filme	111
4.5.4	Einwirkung von Wasserstoff	121
4.6	Untersuchungen an den Festkörpern	122
5.	Hypothese des Reaktionsablaufes	138
6.	Zusammenfassung	151
	Literaturverzeichnis	155

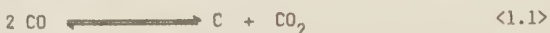
1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Seit den historischen Arbeiten von O. Boudouard /1/ ist die durch Eisen katalysierte Umsetzung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und Kohlenstoff Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Das rege Interesse an dieser Reaktion erklärt sich aus der Tatsache, daß das Verhalten von Kohlenmonoxid gegen Eisenmaterialien in vielen technischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt. In früheren Jahren hatten die Untersuchungen vor allem zum Ziel, die bei der Erzreduktion und Stahlgewinnung in Hochöfen sowie die beim Entkohlen von Stählen ablaufenden Prozesse aufzuklären. Heute ist das Interesse an dieser Reaktion erneut entbrannt, weil geringste CO-Verunreinigungen in gasgeköhlten Hochtemperaturreaktoren zu Korrosionserscheinungen an den Wärmeaustauscherwänden führen /2/. Große Bedeutung kommt dieser Umsetzung auch in der bei niedrigeren Temperaturen ablaufenden Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und Wasserstoff ("Fischer-Tropsch-Synthese") zu /3-6/. Die Bildung von CO_2 muß hier als unerwünschte Nebenreaktion möglichst vermieden werden, der anfallende Kohlenstoff wird für die Desaktivierung des Katalysators /6/ verantwortlich gemacht. Ausführliche Zusammenstellungen der älteren Literatur finden sich für die zuerst genannten Hochtemperaturreaktionen bei Donald /7/, für den letztgenannten Prozess bei Hofer /8/.

Bei den in Forschungslaboratorien meist unter niedrigerem Druck ($p \leq 1 \text{ bar}$) ablaufenden Modelluntersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese werden hauptsächlich CH_4 , CO_2 und H_2O neben geringeren Mengen höherer Kohlenwasserstoffe gebildet /9, 10/. Die Mehrzahl aller Autoren beschäftigt sich mit dem Mechanismus und der Kinetik der Bildung des Methans /5, 6, 11-13/, dem einfachsten Vertreter der Kohlenwasserstoffe. Wesentlich weniger Untersuchungen liegen zur CO_2 -Bildung in diesem komplexen, heterogenen Prozess vor, obwohl dieses Produkt unter den Laboratoriumsbedingungen mengenmäßig überwiegt.

Neben der bereits von Boudouard /1/ aufgezeigten Möglichkeit der direkten Umsetzung nach Gl. <1.1>



wird mindestens ein weiterer Reaktionsweg diskutiert /14/. Demzufolge setzt sich das in der Kohlenwasserstoffsynthese



entstehende Wasser mit überschüssigem CO zu Wasserstoff und CO₂ um (Wassergas-Gleichgewicht):



Da Eisenmaterialien für alle drei genannten Reaktionen ausnehmend gute Katalysatoren darstellen, ist zunächst keiner der genannten Reaktionswege von der Hand zu weisen. Es scheint deshalb sinnvoll, die CO₂-Bildung aus Kohlenmonoxid im Bereich niedrigerer Temperaturen und Drücke zu untersuchen. Diese Ergebnisse könnten dann mit Daten verglichen werden, die bei Wasserstoff-Gegenwart erhalten werden.

1.2 Problemstellung

Eine zusammenfassende Interpretation des umfangreichen Literaturmaterials /4-8/ wird wesentlich dadurch erschwert, daß die einzelnen Untersuchungen unter unterschiedlichen, schwer vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden. Als verwendete Katalysatoren werden Erze, Oxide, Metallpulver und -späne sowie Trägerkatalysatoren genannt. Zusammensetzung, Teilchengrößen und thermische Behandlung variieren genauso wie der Reinheitsgrad der eingesetzten Gase oder die angewandten Versuchsbedingungen.

Weiterführende Erkenntnisse zu Kinetik und Mechanismus heterogener Reaktionen sollten am leichtesten dann erhalten werden, wenn man von den komplexen realen Bedingungen zu den leichter kontrollierbaren Systemen der Grundlagenforschung übergeht. Mehrfach bewährt hat sich hier in jüngster Zeit die Ultrahochvakuum-(UHV-)Technik /15/ mit ihren zahlreichen, raffinierten Arbeitsmethoden. Es ist

das Ziel der Arbeit, die Vorteile dieser Methoden bei der Untersuchung der genannten Reaktion auszunutzen.

Es wird eine UHV-Apparatur so umgerüstet, daß hierin Reaktionen im Druckbereich von 0,1 - 100 mbar unter statischen Bedingungen untersucht werden können. In der herrschenden minimalen Restgasatmosphäre werden hochreine Metallfilme von kontrollierbarer Dicke erzeugt und als Katalysatoren eingesetzt. Deren struktureller Aufbau ist durch Temperungsprozesse beeinflussbar. Durch eine empfindliche, in UHV-Untersuchungen erprobte Widerstandsmeßeinrichtung /15/ kann versucht werden, Vorgänge auf der Oberfläche und im Volumen der Katalysatoren zu verfolgen. Die Kinetik der Umsetzung wird durch Analyse der Gasphase mit einem Quadrupolmassenspektrometer gemessen. Mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie mit Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten wird versucht, den Aufbau der Katalysatoren und eventuelle, durch die Reaktion hervorgerufene Änderungen, aufzuklären.

2. Experimentelles

2.1 Versuchsaufbau

2.1.1 UHV-Apparatur

Die Experimente wurden in der in Abb. 2.1 schematisch dargestellten UHV-Apparatur durchgeführt, die sich in einen Duranglasteil und einen Edelstahlmetallteil gliedert. Ersterer sollte als Reaktionsraum, letzterer als Analysenraum dienen.

Der Glasteil enthält neben verschiedenen Druckmeßgeräten und einem Ampullenrechen die Reaktionszelle aus Duranglas, die mit den bereits früher /16/ beschriebenen Platinfolien zur Messung des elektrischen Widerstandes ausgerüstet ist. Sie ist in Abb. 2.2 im Schnitt dargestellt. Im Zentrum dieser Zelle befindet sich eine Wendel aus 0,5 mm dickem, spektralreinem Eisendraht (Materials Research Corporation). Sie ist in Platinösen eingehängt und dient zum Abdampfen dünner Metallfilme. Abb. 2.3 zeigt die zugehörige Regelanordnung. Wesentliche Bestandteile des Metallteils der Apparatur sind eine Ionengetterpumpe IZ 50 der Fa. Leybold-Heraeus sowie ein Quadrupolmassenspektrometer Q 8 (Vacuum Generators). Über den Aufbau und die Wirkungsweise dieser Einrichtungen wird in der einschlägigen Literatur /17, 18/ berichtet.

Da die Apparatur bereits früher /16/ ausführlich beschrieben wurde, wird im folgenden nur auf Veränderungen des apparativen Aufbaues eingegangen.

2.1.2 Druckmessung und Druckreduktion

Besondere Sorgfalt wurde auf eine Verbesserung der Einrichtungen zur Partialdruckmessung gelegt.

In den Glasteil wurde der Meßkopf MAC 200 eines UHV-kompatiblen Druckmessgerätes (Membranovac 1 VS, Leybold-Heraeus, Meßbereich 0,01 - 200 mbar, Meßsicherheit $\pm 0,2\%$) eingebaut. Im Vergleich zum früher /16/ verwendeten Thermovac-Instrument gestattet dieses die

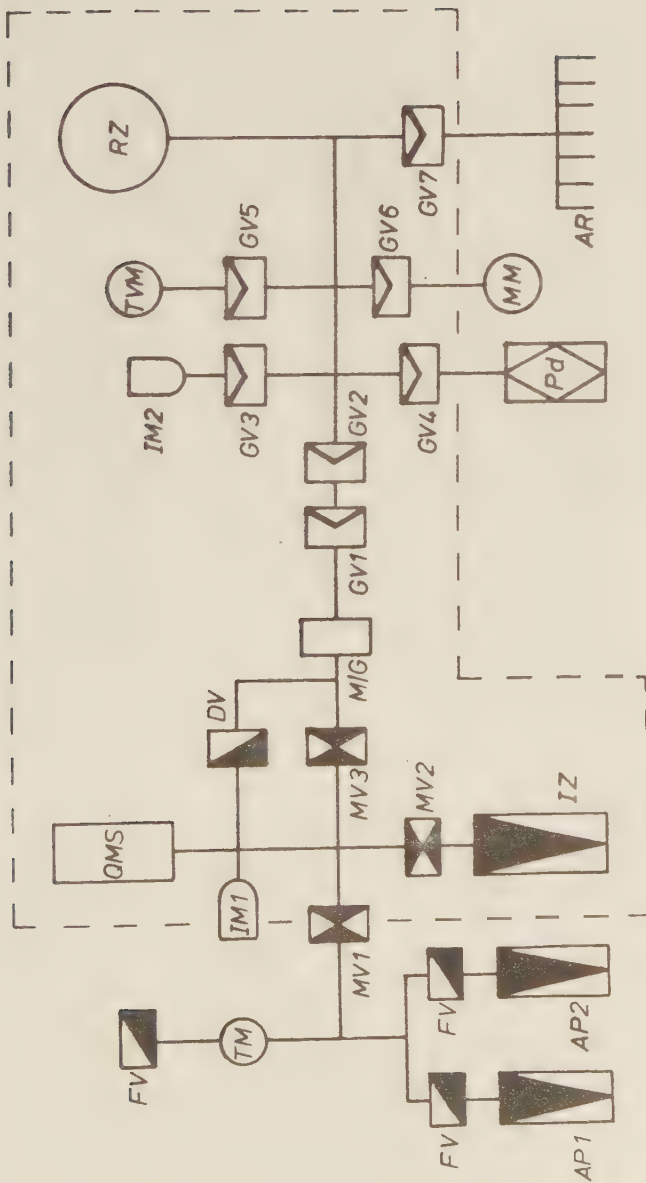
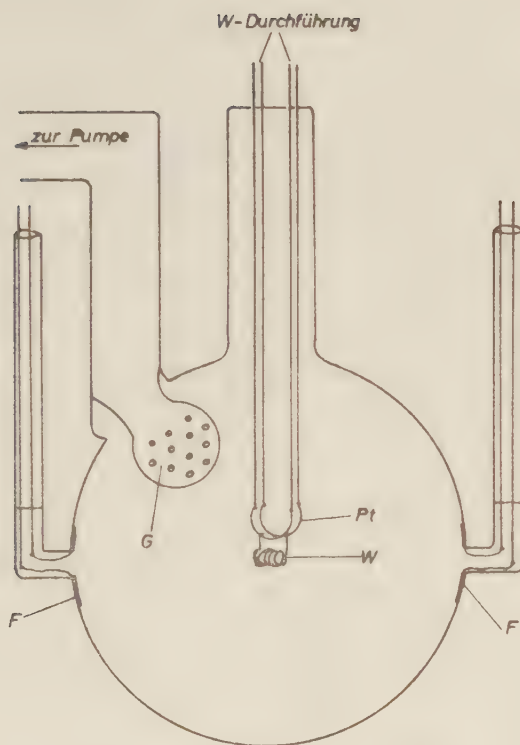


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der UHV-Apparatur

Erläuterungen zur Abb. 2.1

AP	Adsorptionspumpen
AR	Ampullenrechen
DV	Dosierventil
FV	Federbalgventile
GV	Glas-Kugelschliffventile
IM	Ionisationsmanometerröhren
IZ	Ionenzerstäuberpumpe
M/G	Metall-Glas-Übergang
MM	Membran-Manometer-Meßkopf
MV	Metallventile
Pd	Palladium-Röhrchen
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
RZ	Reaktionszelle
TM	Thermotron-Meßröhre
TVM	Thermovac-Meßröhre



G	Gasbrause	Pt	Platinösen
F	Platinfolien	W	Eisenwendel

Abb. 2.2: Die Meßzelle

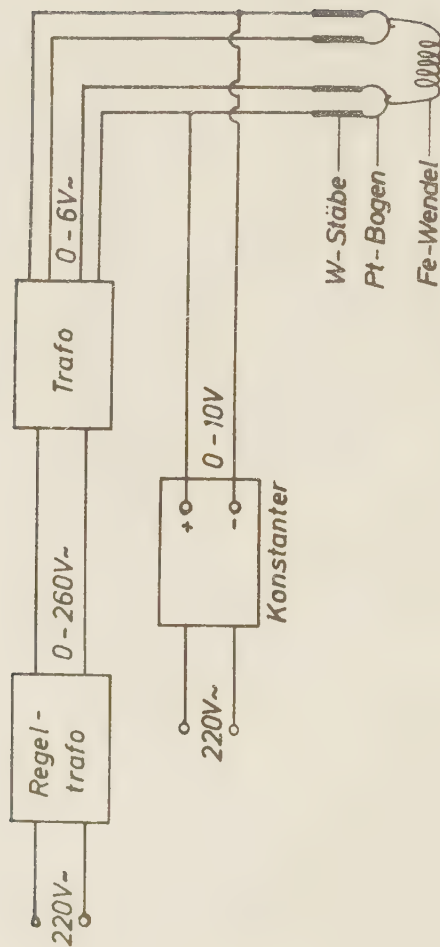


Abb. 2.3: Die Aufdampfvorrichtung

absolute, gasartunabhängige Druckmessung über einen Federungskörper und einen Dehnungsmeßstreifen. Die lineare Digitalanzeige gestattet eine erhöhte Ablesegenauigkeit.

Die Reduktion des Gasdruckes erfolgte erneut über das nahe am Metall-Glasübergang sitzende, in Abb. 2.4a im Schnitt dargestellte Dosierventil (variable leak valve, Fa. Varian). Im geschlossenen Zustand drückt ein polierter Saphir auf eine im Ventilgehäuse gehaltene Kupferdichtung. Die Gasreduktion wurde früher dadurch erreicht, daß der Saphir eine bestimmte, geringfügige Strecke von der Cu-Dichtung abgehoben wurde und so nur einen geringen Durchtrittsspalt freigab. Häufige Kontrolle und Korrektur der Positionen konstanter Öffnung waren nötig. Abb. 2.4b zeigt, daß nahe zur Cu-Dichtung die Auslaßöffnung der im Ventilkörper sitzenden Schraube entscheidend verengt wurde. Hierzu wurde die Schraube aus dem Ventilkörper ausgebaut, ihre vordere Öffnung mit VA-Stahl zugeschweißt und das eingesetzte Stück auf eine Stärke von etwa 0,5 mm abgedreht. Eine darin erzeugte Bohrung von 0,3 mm Durchmesser wurde durch mechanisches Pressen /19/ weiter verengt. Der Durchmesser der verbliebenen Öffnung konnte im Mikroskop und später am Lecksuchgerät (über die Leckrate gegen Atmosphärendruck) kontrolliert werden. Ein eigens konstruiertes Preßwerkzeug gestattete eine sukzessive Erhöhung des Preßdruckes, bis der gewünschte Reduktionsfaktor gegen Atmosphäre am Lecksuchgerät erreicht war.

Beim Einsatz des modifizierten Ventils als Druckreduktionseinheit sollten dessen Reduktionsfaktor in der Meßapparatur sowie die Abmessung der Blendenöffnung bekannt sein. Die Bestimmung dieser Größen wird kurz skizziert:

Wird im Glasteil ein Druck von 8 mbar vorgelegt, so stellt sich nach dem Durchtritt des Gases durch die Blende bei abgehobenem Saphir und laufender Pumpe im Metallteil ein stationärer CO-Druck von $8 \cdot 10^{-8}$ mbar ein. Damit ergibt sich der Reduktionsfaktor

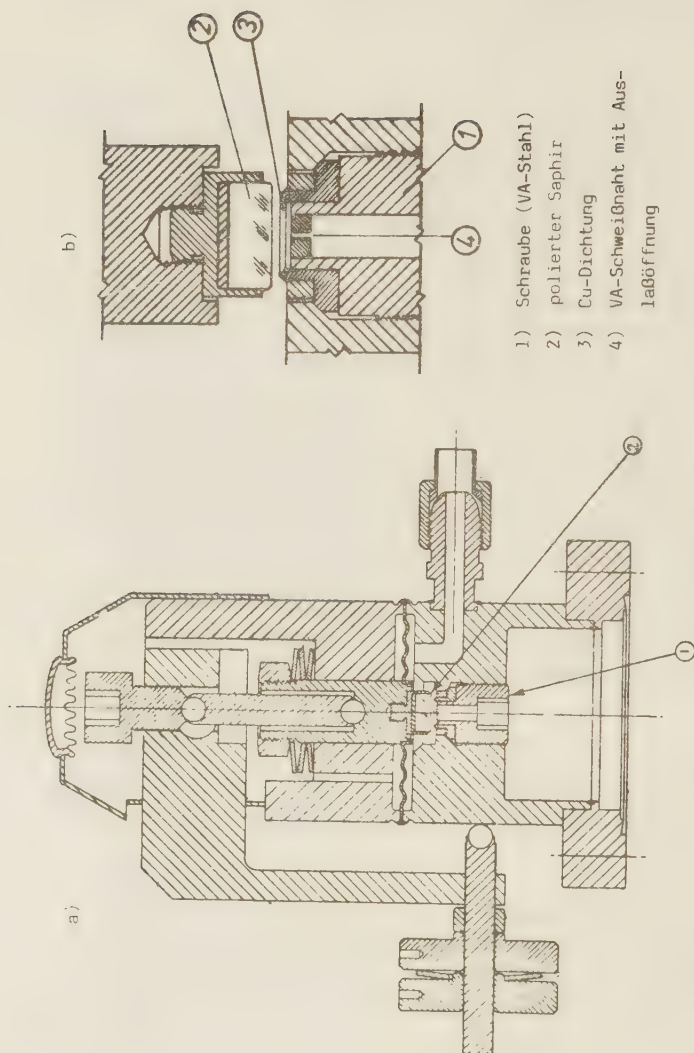


Abb. 2.4: Querschnitt durch das Dosierventil (a) und die Druckreduktionseinheit (b).

in der Meßapparatur zu $1 \cdot 10^{-8}$.

Da sich im Metallteil ein stationärer Gleichgewichtsdruck einstellt, kann angesetzt werden, daß die pro Zeiteinheit in den Metallraum einströmende Teilchenzahl N^+ gleich der wieder austretenden Anzahl N^- sein muß:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN^+}{dt} - \frac{dN^-}{dt} = 0 \quad (2.1)$$

Der erste Summand ergibt sich nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie (siehe z. B. /25/) aus der Zahl der pro Zeiteinheit unter dem Druck p_G und bei der Temperatur T auf die Öffnungsfläche A der Blende treffenden Teilchen der Masse m zu

$$\frac{dN^+}{dt} = A \cdot \frac{p_G}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.2)$$

Der Reduktionsfaktor der Blende ist so ausgelegt, daß der bei Messungen im Metallraum zu erwartende Druck p_M in den Bereich fällt, in dem das Saugvermögen S der Pumpe maximal und druckunabhängig ist. Damit ergibt sich der zweite Summand in Gl. (2.1) zu

$$\frac{dN^-}{dt} = q_N^- = \frac{q_{pV} \cdot N_L}{RT} = \frac{p_M \cdot S}{RT} \cdot N_L \quad (2.3)$$

Hierbei bedeuten:

- q_N : Teilchenfluß
- q_{pV} : Volumendurchfluß
- S : Saugvermögen der Pumpe ($S = 50 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$)
- N_L : Loschmidtsche Konstante

Mit $p_M = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ und $T = 300 \text{ K}$ ergibt sich

$$\frac{dN^-}{dt} = 9,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Verknüpft man die Gleichungen <2.1> und <2.2> miteinander, so führt dies unter Berücksichtigung des erhaltenen Zahlenwertes für q_N zur Bestimmung der Öffnungsfläche A der Blende. Mit $p_G = 8 \text{ mbar}$ und $m_{CO} = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ erhält man

$$A = 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$$

Auf Grund des Herstellungsverfahrens kann über die geometrische Form der Öffnung keine Aussage gemacht werden. Im Mikroskop gibt sich der Öffnungsspalt als "Schlitz" zu erkennen.

Die beschriebene Konstruktion ermöglicht die gewünschte, exakt reproduzierbare Reduktion des Gasdruckes beim Übergang vom Glas- in den Metallteil. Der Reduktionsfaktor ist nunmehr unabhängig vom Ausmaß der Öffnung zwischen Saphir und Cu-Dichtung und ändert sich auch bei der häufigen thermischen Belastung während der Ausheizprozesse nicht. Ein wichtiger Vorteil der geschaffenen Einrichtung gegenüber käuflichen Systemen ist - neben dem Verzicht auf ein nur schwer abpumpbares Totvolumen - der geringe Gasverbrauch während der Analyse. Selbst bei einer Meßzeit von 150 s pro Meßpunkt erhält man aus Gl. <2.2>, daß bei $p_G = 8 \text{ mbar}$ und $T = 300 \text{ K}$ nur $1,4 \cdot 10^{16}$ Moleküle entnommen werden. Unter gleichen Bedingungen liegen im Glasteil etwa $7,2 \cdot 10^{20}$ Moleküle vor, so daß erst nach ca. 500 Meßpunkten 1 % der Gasmenge für Analysenzwecke verbraucht ist. Die Zahl der Probenentnahmen liegt jedoch in den meisten Messungen gut eine Größenordnung niedriger.

2.1.3 Widerstands- und Temperaturmessung

Den prinzipiellen Aufbau der Widerstands- und Temperaturmessung zeigt Abb. 2.5. Die Änderung des Widerstandes der Metallfilme im Verlauf der Reaktion kann zwischen den bereits in Abb. 2.2 gezeigten Platinfolien mit Hilfe einer Wheatstoneschen-Brückenschaltung kontinuierlich registriert werden. Eine solche Schaltung ist bereits in /20/ beschrieben. Als Galvanometer wird der eine Kanal eines Zweikanal-x,t-Schreibers (Kipp und Zonen, Micrograph BD 6) verwendet, der mit geringstem Papiervorschub ($1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) betrieben wird. Für eine schnelle Registrierung der Widerstandsänderung im Moment der Gaszugabe wird ein weiterer Flachsreiber (Kipp und Zonen BD 8, Papiervorschub $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) eingesetzt.

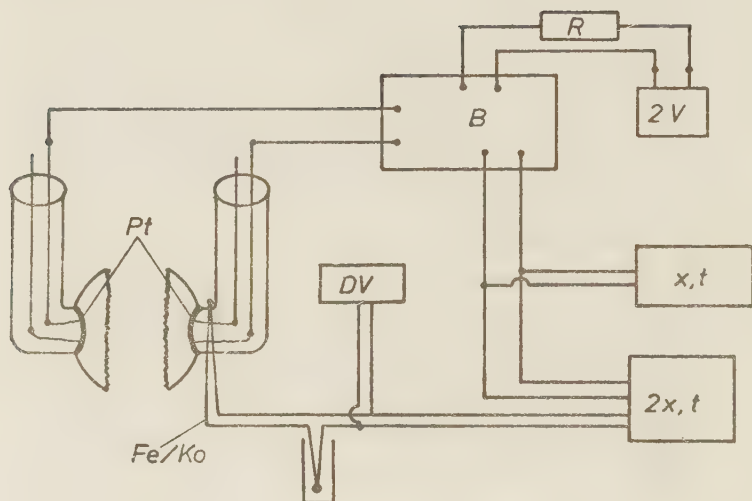
Die Temperatur der Zelle wird über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement kontrolliert, welches um eines der an der Zelle angebrachten Ansatzrohre geschlungen ist. Als Referenz dient ein Eisbad. Die auftretende Thermospannung wird an einem Digitalmillivoltmeter (Systron und Donner, Typ 7004 A) angezeigt. Gleichzeitig kann sie auf den noch freien Kanal des Zweikanalschreibers gegeben und dort zusammen mit dem Widerstand kontinuierlich registriert werden.

2.2 Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt soll ein typischer Versuch, dessen Vorbereitung, Ablauf und Auswertung skizziert werden. Auf hiervon eventuell abweichende Versuchsdurchführungen wird bei den einzelnen Experimenten hingewiesen.

2.2.1 Vorbereitung

Vor jeder Messung wird, wie bereits früher /16/ beschrieben, die Apparatur auf etwa $2 \cdot 10^{-10}$ mbar evakuiert. Jede neu eingesetzte Eisenwendel wird in einer Wasserstoffatmosphäre bei heller Rotglut reduziert. Nach erneutem Evakuieren wird ein Film abgedampft, der nicht zur Messung verwendet wird.



- B Wheatstone-Brücke
- DV Digitalvoltmeter
- Fe/Ko Eisen/Konstantan-Thermoelement
- Pt Platinkontaktfolien
- R Widerstand 490 Ω
- 2 V 2 Volt-Batterie
- x, t x, t-Schreiber
- 2x, t Zweikanal-x, t-Schreiber

Abb. 2.5: Prinzip der Widerstands- und Temperaturmessung

Alle Meß- und Registriereinrichtungen werden im betriebswarmen Zustand eingesetzt. Dies erweist sich vor allem beim Quadrupolmassenspektrometer als zwingend nötig. Hier zeigten sorgfältige Untersuchungen, daß bei konstantem Gasdruck die Signalintensität im Verlauf der ersten vier Stunden nach dem Einschalten um etwa 22% ihres Anfangswertes abnimmt und erst dann, auch über lange Zeiträume hinweg, konstant bleibt. Das dem Hersteller bekannte Phänomen konnte auch nach Rücksprache mit diesem nicht abgeschafft werden. Zur Eliminierung dieses störenden Effektes wird das Massenfiter -auch bei Eichungen- 6 h vor Beginn der Messungen über eine Zeitschaltuhr in Betrieb gesetzt.

2.2.2 Eichung des Massenspektrometers

Um quantitative Angaben über die eingesetzten und die bei der Reaktion entstehenden Gase machen zu können, muß das Massenspektrometer für jede Gasart gegen ein Druckmeßgerät geeicht werden. Dieser Prozess wurde bereits in früheren Arbeiten /16, 21, 22/ beschrieben, so daß hier nur auf Abweichungen und individuelle Daten eingegangen wird. Für die Eichung und auch für die Analyse wird wiederum die bereits bewährte /16/ dynamische Meßmethode verwendet. Hier übt die Messung selbst den geringsten, störenden Einfluß auf die Gaszusammensetzung aus. Zur Eichung werden die reinen Gase aus Ampullen in die Apparatur eingebracht und die Massenspektren in Abhängigkeit vom Druck auf einem Schreiber (Kipp und Zonen BD 8) registriert. Der jeweils herrschende Gasdruck wird am Membranovac-Manometer abgelesen oder durch Expansion über das Boyle-Mariottesche Gesetz ermittelt. Letzteres ist möglich, da Apparatur- und Ampullen-volumina sowie der Gasdruck in den Ampullen selbst bekannt sind. Die Expansionsmethode ist der Anzeige am Wärmeleitfähigkeits-Manometer (Thermovac) vorzuziehen, wie in Abschnitt 2.3 gezeigt werden wird.

Für jede Gasart ist der Ionenstrom im Massenfilter von diversen apparativen Variablen, von der Ionisierungswahrscheinlichkeit und der Massenzahl des Gases sowie von dessen Partialdruck abhängig.

Bei konstant gehaltenen apparativen Faktoren ist die erhaltene Signalintensität dem Gaspartialdruck direkt proportional. Im Verlauf dieser Arbeit wurde das Massenspektrometer mit folgenden Einstellungen betrieben:

resolution: +2 Skalenteile
 trap current: 300 μ A
 response: 0,3 ms
 SEV-Spannung: 2,0 kV
 gain: 100
 scan time: 300 s

Wie die Auflistung zeigt, wird auch die interne Verstärkerleistung des Gerätes (gain) konstant gehalten, da der Verstärker nicht linear und abweichend von den am Betriebsgerät vermerkten Werten arbeitet. So wird einzig die linear arbeitende Empfindlichkeit des Schreibers bei der Registrierung der Spektren variiert. Die Form der erhaltenen Signale gestattet es, die Signalintensität aus den Peakhöhen zu entnehmen.

Abb. 2.6 zeigt die so erhaltene Eichkurve für Kohlenmonoxid, Abb. 2.7 jene für Kohlendioxid. Beide Auftragungen geben in doppeltlogarithmischer Darstellung einen linearen Zusammenhang mit der Geradensteigung eins. Da die beiden Gase gleiche Fragmentionen liefern, muß dies bei der Analyse berücksichtigt werden. In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind die ermittelten Fragmentierungsschemata dargestellt und mit Literaturdaten in Vergleich gesetzt.

m/e	Ion	relative Intensität		
		Zitat /23/	Zitat /24/	diese Arbeit
12	C ⁺	4,7	5	4,6
14	CO ²⁺	0,8	-	0,3
16	O ⁺	1,7	1	2,6
28	CO ⁺	100	100	100

Tab. 2.1: Fragmentierungsschema für Kohlenmonoxid

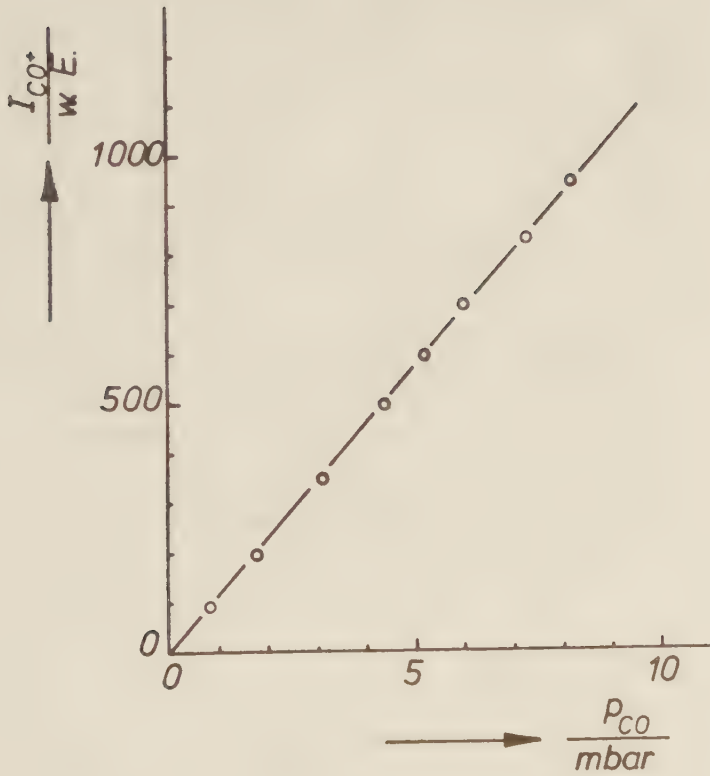


Abb. 2.6: Eichkurve für Kohlenmonoxid

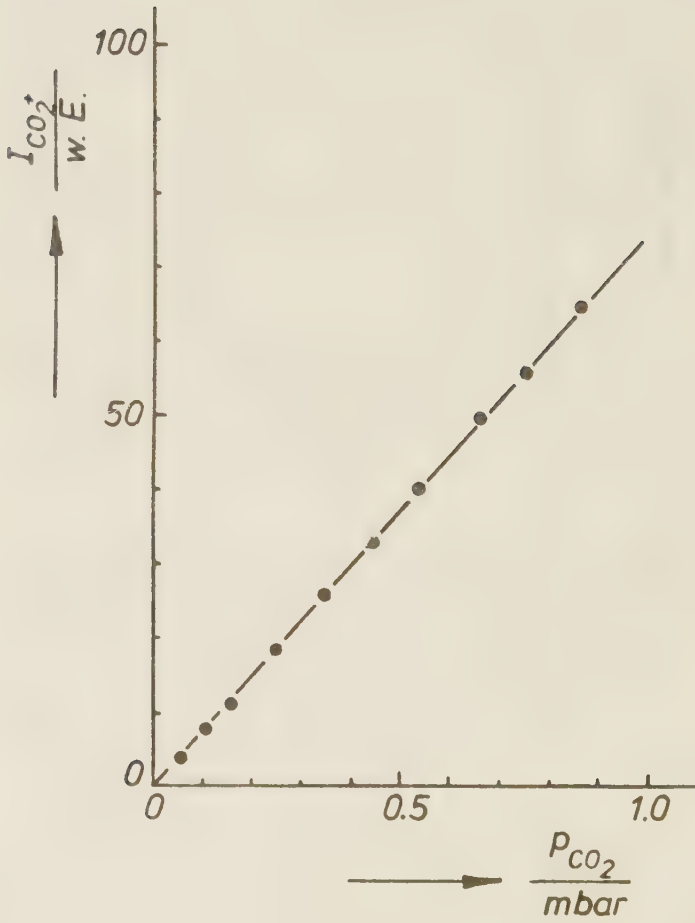


Abb. 2.7: Eichkurve für Kohlendioxid

$\frac{m}{e}$	Ion	relative Intensität		
		Zitat /23/	Zitat /24/	diese Arbeit
12	C^+	6,7	6	5,2
16	O^+	9,4	9	10,4
22	CO_2^{2+}	-	-	0,8
28	CO^+	8,2	11	13,6
44	CO_2^+	100	100	100

Tab. 2.2: Fragmentierungsschema für Kohlendioxid

Während die Eichungen für einzelne reine Gase durchgeführt wurden, ist bei Messungen mit dem Auftreten von Gasgemischen zu rechnen. Die Möglichkeit einer Verzerrung des Mischungsverhältnisses bei der Verwendung der beschriebenen dynamischen Methode muß überprüft werden. Dies erfolgt am besten durch die zusätzliche Analyse von CO/CO_2 -Gemischen bekannter Zusammensetzung. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (siehe Abschnitt 2.3) konnte dabei keine Entmischung der Gase beobachtet werden. Dieser zunächst experimentell erhaltene Befund soll anhand der Abb. 2.8 näher diskutiert werden.

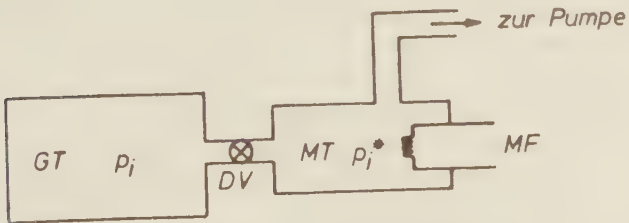


Abb. 2.8: Veranschaulichung der Verhältnisse bei der Gasanalyse.

Während der Messung werden durch periodisches Öffnen und Schließen des Dosierventils (DV) Gasproben aus dem Glasteil (GT) in den Metallraum (MT) entnommen. Bei laufender Pumpe strömt das Gas durch den -vor jeder Probenentnahme- auf einen Druck $p \leq 1,5 \cdot 10^{-9}$ mbar evakuierten Metallraum. Der sich dabei einstellende stationäre Gleichgewichtsdruck p_i^* wird mit dem Massenfilter (MF) analysiert und mit dem im Glasteil herrschenden Partialdruck p_i in Beziehung gesetzt.

Liegen Gasgemische vor, so muß das Strömungsverhalten in den einzelnen Teilen der Apparatur untersucht werden. Im Glasteil herrscht üblicherweise eine Temperatur von etwa 300 K und ein Gesamtdruck von ca. 8 mbar. Hier kann mit einer -verglichen mit der zwischen zwei Probenentnahmen verstreichenden Zeit von etwa 15 Minuten- schnellen Durchmischung der Gase gerechnet werden. Eine Auftrennung eines Gasgemisches kann beim Durchtritt durch das modifizierte Dosierventil erfolgen, das im folgenden als Kapillare der Länge $l = 1$ mm und des Durchmessers $d = 0,001$ mm (siehe Abschnitt 2.1.2) betrachtet wird.

Die Charakterisierung des Strömungsprozesses in der Kapillare erfolgt über die Knudsenzahl /17/

$$K = \frac{\lambda}{d} \quad <2.4>$$

wobei λ die mittlere freie Weglänge eines Gasmoleküls und d den Kapillardurchmesser symbolisieren. Für $K > 1$ liegt Molekularströmung vor. Mit der Theorie der Transportphänomene /25/ errechnet sich λ zu

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N \sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \pi r^2} \quad <2.5>$$

wobei N : Teilchenzahl im Einheitsvolumenelement
 $\sigma = \pi r^2$: Stoßquerschnitt
 r : Moleküldurchmesser
 k : Boltzmannkonstante

Mit $T = 300$ K, $p_{CO} = 8$ mbar und $r_{CO} = 3,23 \cdot 10^{-10}$ m /26/ liefert Gl. <2.5> $\lambda = 1,12 \cdot 10^{-7}$ m.

Die Knudsenzahl $K = 11,2$ (Gl. <2.4>) macht deutlich, daß im Dosier-ventil die Gesetze der Molekularströmung gelten /17/.

Der Strömungswiderstand W , den ein Gas vom Molekulargewicht M beim Durchtritt durch ein zylindrisches Rohr von beliebiger Querschnittsform (Länge l , Querschnittsfläche A , -umfang U) erleidet, ist dem Leitwert L der Kapillare indirekt proportional und errechnet sich /17/ zu

$$W = \frac{1}{L} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \cdot \left(1 + \frac{3}{16} \frac{l \cdot U}{A}\right) \quad <2.6>$$

Strömen Gase unterschiedlichen Molekulargewichtes M_1 bzw. M_2 bei der Temperatur T durch die gleiche Kapillare, so erhält man für das Verhältnis der Strömungswiderstände

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}} \quad <2.7>$$

Für den hier vorliegenden speziellen Fall der beiden Kohlenstoff-oxide folgt:

$$\frac{W_{CO}}{W_{CO_2}} = \frac{\sqrt{28}}{\sqrt{44}} = \frac{0,8}{1} \quad <2.8>$$

Gl. <2.8> fordert für das schwerere CO_2 -Molekül einen größeren Strömungswiderstand beim Durchtritt durch die Kapillare und läßt eine Abschätzung der an dieser Stelle zunächst erwarteten Gasentmischung zu. Um das experimentelle Ergebnis verstehen zu können, muß der weitere Weg des Gases im Metallraum in die Betrachtung mit einbezogen werden. Nach dem Passieren des Massenfilters (Ort der Analyse) strömt das Gas unter einem Druck von $p_M \approx 1 \cdot 10^{-7}$ mbar durch eine Röhre, deren engste Stelle die Abmessungen $l_M = 20$ cm, $d_M = 3,5$ cm besitzt. Mit Gl. <2.5> folgt jetzt für die mittlere freie Weglänge $\lambda_M = 890$ m.

Da wiederum $\lambda_M > d_M$ liegen erneut die Voraussetzungen für Molekularströmung vor. Gl. <2.8> gibt somit auch das Verhältnis der Strömungswiderstände beim Passieren des Metallraumes wieder. Faßt man beide Erkenntnisse zusammen, so zeigt sich, daß ein leichteres

Gas zwar schneller durch die Kapillare in den Metallraum eintritt, dort aber auch den geringeren Strömungswiderstand vorfindet. Folglich wird es diesen auch schneller verlassen. Der sich am Ort der Analyse einstellende stationäre Gleichgewichtsdruck sollte damit unabhängig vom Molkulargewicht und somit dem Partialdruck im Glassteil direkt proportional sein.

Diese einfache Abschätzung, die den experimentellen Befund erklärt, setzt voraus, daß

1. Gasströmung nur in die gewünschte (Pump-)richtung erfolgt und
2. es während der für eine Gasanalyse nötigen Zeit (≈ 150 s) nicht zu einer Beeinflussung der sich einstellenden stationären Verhältnisse durch das gasart- und druckabhängige Saugvermögen der Pumpe kommt.

Um diese Bedingungen zu befriedigen, wurde der Druckreduktionsfaktor des Dosierventils so gewählt, daß der im Metallraum zu erwartende Druck in den Bereich

$$1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} < p < 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

fällt, in dem das Saugvermögen der Pumpe maximal und druckunabhängig ist /27/. Da zu jeder Zeit einer Messung für die stationären Gleichgewichtsdrcke $p_{\text{CO}}^* \gg p_{\text{CO}_2}^*$ gilt, würde sich die Gasartabhngigkeit des Saugvermögens S der Pumpe besonders dann nachteilig auswirken, wenn $S_{\text{CO}} < S_{\text{CO}_2}$ wäre. Das vom Hersteller /27/ angegebene relative, auf Luft bezogene Saugvermögen

$$S_{\text{CO}} = 1$$

$$S_{\text{CO}_2} = 0,9 \text{ bis } 1$$

sollte nur als qualitative Angabe betrachtet werden, stimmt jedoch mit den experimentellen Erfahrungen /28/ überein.

2.2.3 Durchführung der Messung

Zur Durchführung einer Messung wird die Apparatur, wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, vorbereitet. Die als Katalysator dienenden Metallfilme werden, wie in /16/ ausführlich geschildert, bei 77 K aufgedampft. Ihre Dicke kann während dieses Prozesses über den Widerstand abgeschätzt /29/ werden. Zur Strukturstabilisierung schließt sich ein etwa einstündiger Temperprozess bei 373 K an. Durch einen Ofen wird die Zelle anschließend auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht. Überschreitet die Filmtemperatur den Wert von etwa 450 K, so steigt der Druck im Glasraum in den 10^{-9} mbar-Bereich an. Im Massenspektrum ist zu beobachten, daß reiner Wasserstoff desorbiert. Er dürfte während der Reduktion der Wendel vom Eisen und vor allen Dingen von den Platinösen aufgenommen worden sein. Beim Abdampfen des Metalls desorbiert er wieder aus den Drähten und wird vom eingekühlten Film gegettert. Beim weiteren Hochheizen sinkt der Druck wieder ab.

Bereits während dieses Aufheizprozesses wird mit der in Kap. 2.1.3 beschriebenen Anordnung kontinuierlich der Filmwiderstand registriert. Bei Meßtemperaturen über 530 K nimmt der Widerstand bereits 10 bis 15 Minuten nach Erreichen der gewünschten Temperatur einen konstanten Wert an. Bei niedrigeren Meßtemperaturen sinkt der Widerstand noch über einen längeren Zeitraum. Dieser Prozeß kann beschleunigt werden, wenn man den Film einige Minuten auf eine um etwa 20 bis 30 Grad höhere Temperatur bringt und sich dem gewünschten Wert dann durch Abkühlen nähert. Dieses Vorgehen hat zusätzlich den Vorteil, daß alle eingesetzten Filme -unabhängig von der Meßtemperatur- eine etwa gleiche thermische Behandlung erfahren haben. Nach dem Erreichen konstanter Werte für Filmtemperatur und -widerstand werden die Ionisationsmanometer IM 1 und IM 2 (s. Abb. 2.1) ausgeschaltet, Metall- und Glasteil durch Schließen des Ventils MV getrennt und das Reaktionsgas über den Ampullenrechen zugegeben. Bei noch geöffnetem Dosierventil kann sofort eine massenspektrometrische Kontrolle des eingesetzten Gases erfolgen. Ein so registriertes Spektrum von eingesetztem

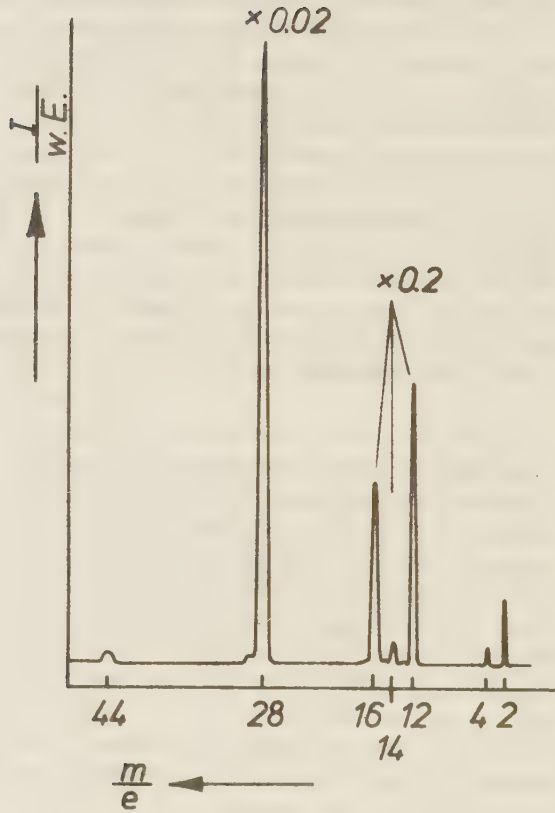


Abb. 2.9: Massenspektrum des eingesetzten Kohlenmonoxids

Kohlenmonoxid ist in Abb. 2.9 zu sehen. Man erkennt, daß das zugegebene Gas von sehr hohem Reinheitsgrad und vor allem frei von wesentlichen CO_2 -Mengen ist. Die Reaktion läuft nun unter praktisch statischen Bedingungen ab. Die Gasphase wird diskontinuierlich mit der in Kap. 2.2.2 beschriebenen Methode analysiert, die Widerstandsänderung kann kontinuierlich registriert werden. Über den Schreibernausgang des Membranovacbetriebsgerätes kann zusätzlich der Verlauf des Gesamtdruckes aufgezeichnet werden.

Die Widerstandsaufzeichnung erfolgt auch noch während des Abkühlens des Katalysators nach beendeter Reaktion. Aus eventuell auftretenden Unstetigkeiten im Widerstandsverlauf und aus dem so ermittelbaren Widerstands-Temperaturkoeffizienten können wichtige Hinweise über die Beschaffenheit des Katalysators am Ende der Reaktion gewonnen werden.

2.2.4 Auswertung

2.2.4.1 Partialdruckanalyse

Mit den in Kap. 2.2.2 dargestellten Eichkurven kann aus den registrierten Signalintensitäten der zeitliche Verlauf der Partialdrücke ermittelt werden. Für CO_2 wird das Signal der relativen Masse 44 herangezogen. Der CO -Partialdruck kann aus der Intensität des Peaks bei $\frac{m}{e} = 28$ ermittelt werden, wobei der vom CO_2 herrührende Anteil (s. Tab. 2.2) berücksichtigt werden muß. Zum besseren Vergleich der Messungen untereinander ist es geschickter, auf Teilchenzahlen überzugehen. Diese werden aus einer Überlegung gewonnen, zu der man Abb. 2.10 benötigt. Während der Messung herrscht in der Zelle Z (Volumen V_Z) die Temperatur T_Z , im restlichen Glas teil G (Volumen V_G) die Temperatur T_G . Die vorhandene Anzahl von N Molekülen verteilt sich so auf das Gesamtvolumen

$$V = V_Z + V_G,$$

daß trotz der unterschiedlichen Temperaturen jederzeit Druckgleichgewicht herrscht.

$$p_G = p_Z = p$$

<2.9>

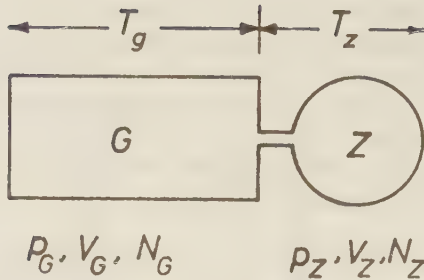


Abb. 2.10 Zur Ermittlung der Teilchenzahlen

Bei nicht zu hohem Druck kann das ideale Gasgesetz angewandt werden:

$$p = \frac{NkT}{V} \quad \langle 2.10 \rangle$$

Ändert sich der Druck in der Zeiteinheit dt um dp , so hat dies eine Teilchenzahländerung

$$dN = dN_Z + dN_G \quad \langle 2.11 \rangle$$

zur Folge. Aus $\langle 2.9 \rangle$ folgt für Druckänderungen unmittelbar:

$$dp = dp_G = dp_Z = \frac{dN_G k T_G}{V_G} = \frac{dN_Z k T_Z}{V_Z} \quad \langle 2.12 \rangle$$

Auflösen nach dN_G bzw. dN_Z und Berücksichtigen von Gl. $\langle 2.11 \rangle$

liefert

$$dN = \frac{1}{k} \left(\frac{V_Z}{T_Z} + \frac{V_G}{T_G} \right) \cdot dp = C \cdot dp \quad \langle 2.13 \rangle$$

mit der Apparatkonstanten

$$C = \frac{1}{k} \left(\frac{V_Z}{T_Z} + \frac{V_G}{T_G} \right) \quad \langle 2.14 \rangle$$

Ändern sich die in der Konstanten C enthaltenen Größen nicht, so liefert die Integration von $\langle 2.13 \rangle$ die Teilchenzahl $N(t)$ zum Zeitpunkt t :

$$N(t) = \int_0^t dN = C \cdot \int_0^t dp = C \cdot [p(t) - p(0)] \quad \langle 2.15 \rangle$$

Bei verschiedenen Experimenten wird während der Messung momentan der Druck des zugegebenen Kohlenmonoxids erhöht. Da die Gaszugabe durch Öffnen von Glasampullen erfolgt, ist damit immer eine Änderung von V_G verbunden. Erfolgt die Gaszugabe zum Zeitpunkt t_1 , so gilt für die Teilchenzahl $N(t)$ für $t > t_1$:

$$N(t) = \int_0^{t_1} C_1 dp + \int_{t_1}^t C_2 dp =$$

$$= C_1[p(t_1) - p(0)] + C_2[p(t) - p(t_1)] \quad \langle 2.16 \rangle$$

Die Konstanten C_1 und C_2 enthalten das Volumen V_G vor bzw. nach erfolgter Gaszugabe.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgt mit einem BASIC-Programm über lineare Regression.

2.2.4.2 Widerstand und spezifischer Widerstand

Das Ausmaß der Widerstandsänderung kann unmittelbar aus den Schreiberaufzeichnungen entnommen werden. Besonders bei dickeren Filmen muß der Widerstand der Zuleitungen in seiner Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Diese Werte wurden, wie von Ritter /20/ vorgeschlagen, bestimmt:

$\frac{T}{Z}$ K	$R_{\text{Zuleitungen}}$ Ω
298	0,80
373	1,0
450	1,19
473	1,24
500	1,32
523	1,37
550	1,43
573	1,49

Eine genauere Diskussion der Widerstandsänderungen macht es nötig, vom gemessenen Widerstand R zum spezifischen Widerstand ρ der Metallfilme Überzugehen. Die Ermittlung von ρ ist bereits in /30/ skizziert und soll anhand Abb. 2.11 nochmals erläutert werden.

Die Messung des Filmwiderstandes erfolgt, wie in Abb. 2.5 gezeigt, zwischen den beiden Platinfolien. Die bedampfte Fläche der Kugelle kann man sich in eine Anzahl konzentrischer Ringe der Breite dl , der Dicke d und der Länge $2\pi r_{\perp}$ zerlegt denken. Der Gesamtwiderstand R ergibt sich durch Integration über alle zwischen den Folien gedachten Ringelemente:

$$R = \int_{\vartheta_0}^{\pi-\vartheta_0} dR_{\text{Ring}} \quad (2.17)$$

Für jedes Element gilt bei genügend kleinem dl :

$$dR_{\text{Ring}} = \rho \cdot \frac{dl}{A} \quad (2.18)$$

Mit $dl = r d\vartheta$, $A = 2\pi r_{\perp} \cdot d$ und $r_{\perp} = r \cdot \sin\vartheta$ folgt

$$R = \frac{\rho \cdot r}{2\pi r \cdot d} \int_{\vartheta_0}^{\pi-\vartheta_0} \frac{d\vartheta}{\sin\vartheta} \quad (2.19)$$

Die Integration liefert:

$$\begin{aligned} \int_{\vartheta_0}^{\pi-\vartheta_0} \frac{d\vartheta}{\sin\vartheta} &= \left[\ln \tan \frac{\vartheta}{2} \right]_{\vartheta_0}^{\pi-\vartheta_0} = \ln \frac{\tan(\frac{\pi}{2} - \frac{\vartheta_0}{2})}{\tan \frac{\vartheta_0}{2}} = \\ &= \ln \frac{\cot \frac{\vartheta_0}{2}}{\tan \frac{\vartheta_0}{2}} = -2 \cdot \ln \tan \frac{\vartheta_0}{2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Für den spezifischen Widerstand aufgedampfter Metallfilme der Dicke d ergibt sich damit:

$$\rho = - \frac{\pi \cdot R \cdot d}{\ln \tan \frac{\vartheta_0}{2}} \quad (2.21)$$

2.3 Fehlerabschätzung

Die beschriebene Meßanordnung und -methode wurde im Verlauf dieser Arbeit entwickelt und erstmals zur Untersuchung katalytischer Prozesse eingesetzt. Die folgende Fehlerabschätzung soll Auskunft über die Vertrauenswürdigkeit der erhaltenen Ergebnisse liefern. Dabei werden hauptsächlich systematische Fehler diskutiert. Zunächst wird über die beobachteten mittleren, maximalen bzw. relativen Schwankungen $\frac{\Delta x}{\bar{x}}$, $\Delta x_{\max}$ bzw. $\Delta \bar{x}$ der einzelnen Meßgrößen x berichtet. Nach den Regeln der Fehlerrechnung /34/ werden dann die mittleren Fehler ermittelt, mit denen die Angaben von Partialdrücken, Teilchenzahlen, Bildungsraten, Widerstandsänderung und Filmdicke behaftet sind.

a) Temperaturangaben:

Als Zelltemperatur T_z wird der vom Thermoelement außen an der Zelle gemessene Wert bezeichnet. Die "wahre" Temperatur im Innern der Zelle dürfte im Rahmen der experimentellen Schwankungen damit übereinstimmen.

Die beobachteten maximalen Temperaturschwankungen betrugen in der Zelle ± 10 K
im ungeheizten Glasteil ± 4 K.

b) Volumenangaben:

Das Volumen V_z der Meßzelle wurde durch Auslitern zu 1160 ± 40 ml, jenes des restlichen Glasteils durch Ausmessen zu $V_G = 2065 \pm 75$ ml bestimmt.

c) Signalstabilität des Spektrometers:

Unter Beachtung der in Kap. 2.2.1 gemachten Einschränkungen wurde bei konstantem CO-Druck die Signalintensität für $m/e = 28$ registriert. Die im Verlauf von 80 h beobachtete Schwankung $\Delta I/\bar{I}$ betrug ± 4 %. In diesem Wert sind methodische Fehler und Fehler bei der Intensitätsermittlung enthalten.

d) Druckmessung im Glasteil:

Zur Druckmessung im Glasteil stehen zwei Meßgeräte (Wärmeleitfähigkeitsmanometer Thermovac, Absolutdruckmeßgerät Membranovac) zur Ver-

fügung. Der Gasdruck in den verwendeten Ampullen kann beim Abfüllen mit Quecksilbermanometern gemessen werden. Damit besteht zusätzlich die Möglichkeit, den Gasdruck nach der Expansion über das Boyle-Mariottesche-Gesetz zu bestimmen.

Nullpunktsdrift, Kalibrierfehler und Herstellerangaben bedingen im gespreizten Meßbereich (0,01 - 20 mbar) des Membranovac eine Unsicherheit von $\pm 0,05$ mbar des abgelesenen Wertes. Die Abweichung zwischen den am Membranovac angezeigten Drücken und Werten, die über Expansion ermittelt wurden liegt bei maximal ± 10 %. Die Diskrepanz zwischen Membranovac- und Thermovacanzeige für CO im Bereich $0,01 \text{ mbar} < p < 10 \text{ mbar}$ beträgt bis zu 45 %. Die Ursache hierfür ist zweifellos in der Unzulänglichkeit des Wärmeleitfähigkeitsmanometers zu suchen. Alle der Arbeit zu Grunde liegenden Drücke wurden deshalb entweder mit dem Membranmanometer gemessen oder über das Boyle-Mariottesche-Gesetz bestimmt.

e) Partialdruck- und Teilchenzahlermittlung:

Die bei Eichungen erhaltenen n Wertepaare für Partialdruck p und Intensität I werden unter Annahme der linearen Beziehung

$$I = a \cdot p + b \quad \langle 2.23 \rangle$$

miteinander verknüpft. Die beste Näherung für die Parameter a und b erhält man aus der Minimierung der Funktion F

$$F = \sum_{i=1}^n (I_i - a \cdot p_i - b)^2 \quad \langle 2.24 \rangle$$

nach

$$\frac{\partial F}{\partial a} = \frac{\partial F}{\partial b} = 0 \quad \langle 2.25 \rangle$$

Bei Messungen wird nach Gl. $\langle 2.23 \rangle$ aus den erhaltenen Intensitäten der Partialdruck p bestimmt. Letzterer ist mit einem mittleren Fehler Δp behaftet, der durch die Funktion F und die Anzahl der n Wertepaare gegeben ist:

$$\Delta p = \pm \sqrt{\frac{F}{n}} \quad \langle 2.26 \rangle$$

Der mittlere Fehler in der Teilchenzahlermittlung wird über das

Fehlerfortpflanzungsgesetz /34/ erhalten, wobei die Unsicherheiten in der Druck- und Volumenbestimmung sowie die Temperaturschwankungen mit eingehen.

f) Reaktionsrate, Aktivierungsenergie:

Versucht man, aus den Teilchenzahländerungen die Reaktionsrate r zu bestimmen, so ist zu beachten, daß diese auf Temperaturschwankungen wesentlich empfindlicher reagiert als die vorgenannten Größen. Bei einer Aktivierungsenergie von 55 kJ mol^{-1} und einer Meßtemperatur $T_z = 530 \text{ K}$ ist der Einfluß des relativen Temperaturfehlers auf die Reaktionsrate 11,4 mal größer als auf die Teilchenzahlbestimmung /35/. Eine Abschätzung zeigt, daß die Unsicherheit der Druckangabe trotzdem der dominierende Fehler bleibt. Zur Abschätzung von Aktivierungsenergien müssen Reaktionsraten verwendet werden, die an Filmen von unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit und von variierendem, strukturellem Aufbau erhalten wurden. Diese Faktoren sind experimentell nur schwer zu kontrollieren und sind für die Unsicherheit von $\pm 25\%$ bei der Angabe von Aktivierungsenergien mit verantwortlich.

g) Widerstandsänderung:

Mit dem in Kap. 2.1.3 beschriebenen Aufbau ist die Widerstandsbestimmung prinzipiell auf $\pm 0,01 \Omega$ exakt möglich /20/. Im vorliegenden Fall ist der Einfluß von Temperaturschwankungen zu berücksichtigen. Die großen Widerstandsänderungen und der geringe Widerstandstemperaturkoeffizient von $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ /36/ für reines Eisen lassen hier eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ zu.

h) Schichtdicke

Die unsicherste bei der Schichtdickenbestimmung (Kap. 2.2.4.3) gemachte Annahme ist das Vorliegen einer glatten Oberfläche. Die angegebene Filmdicke ist somit als ein mittlerer Wert aufzufassen. Der bei der spektralphotometrischen Mengenbestimmung gemachte Fehler wird, auch von anderen Autoren /22, 37/, auf etwa 5% geschätzt. Die neu eingesetzte gravimetrische Analyse reduziert die Unsicherheit auf $\pm 2\%$. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Eisenmengen weichen um maximal 3,5% voneinander ab.

3. Vorkenntnisse

Sollen Aussagen über Kinetik und Mechanismus einer heterogen katalysierten Reaktion gemacht werden, so ist es unerlässlich, sich zuvor über das Adsorptionsverhalten von Edukten und Produkten zu informieren. Die Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche ist als Precursor jeder heterogenen Umsetzung zwingend notwendig, das Adsorptionsverhalten der Produkte kann die Gesamtkinetik eines heterogenen Mehrstufenprozesses entscheidend beeinflussen oder gar bestimmen.

Im folgenden wird kurz über das Adsorptionsverhalten der Gase Kohlenmonoxid und Kohlendioxid berichtet. In dieser Zusammenstellung liegt der Schwerpunkt auf Untersuchungen an polykristallinen Materialien (Eisenfilme, -folien, -pulvern) und auf Untersuchungen im Temperaturbereich $T \geq 273$ K, um die Übertragbarkeit der mitgeteilten Ergebnisse auf die eigenen Untersuchungen nicht zu sehr in Frage zu stellen. Nur wo Untersuchungen an polykristallinem Material fehlen, wird auf Ergebnisse zurückgegriffen, die an Einkristallen gewonnen wurden.

3.1 CO-Adsorption am Eisen

Ausführliche Zusammenstellungen über das Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxids am Eisen finden sich bei Papp /38/, Vannice /39/ und Rofer-de Poorter /40/.

Über die Adsorption des Kohlenmonoxids an Eisenfilmen bei 273 K wird von Wedler et. al. /41/ berichtet. Für sehr geringe Belegung wird die anfängliche kalorimetrisch gemessene Adsorptionswärme zu 155 ± 5 kJ mol⁻¹ angegeben. Sie fällt mit zunehmender Belegung bis auf 50 kJ mol⁻¹ ab. Die maximal in einer Monoschicht adsorbierbare Zahl an CO-Molekeln beträgt $(22 \pm 1) \cdot 10^{14}$ Moleküle·cm⁻². Die Adsorption von Kohlenmonoxid bis zur Vollbelegung bewirkt bei 273 K und $d \approx 10$ nm Änderungen im Widerstand des Metalls von 4-5 Ω und Änderungen im Austrittspotential des Metalls von 1,1-1,2 V. Sowohl in der Widerstandsregi-

strierung als auch in der Abkühlungskurve des Kalorimeters beobachten die Autoren bei den ersten Gaszugaben einen zeitlich länger anhaltenden, langsamen Folgeprozeß. Diese Beobachtung wird als langsamer, aktivierter Zerfall des CO-Moleküls am Metall gedeutet. Die Adsorptionswärme im Endzustand wurde später /43/ zu 200 kJ mol^{-1} ermittelt. In einer theoretischen Arbeit kommen Andreoni und Varma /42/ zu dem Ergebnis, daß im System Fe/CO der Übergang von der molekular zur dissoziativ adsorbierten Spezies mit einem Energiegewinn von 87 kJ mol^{-1} verbunden sein sollte.

Die Desorptionsspektren nach Vollbelegung bei 273 K zeigen drei Peaks, deren Maxima bei 340 - 450 K, bei 620 - 650 K und bei 650 - 700 K liegen. Die beiden letztgenannten Signale bei höheren Temperaturen werden nach neueren Untersuchungen der Rekombination von bereits dissoziiertem Kohlenmonoxid zugeordnet, während jenes bei tieferen Temperaturen durch die Desorption von molekular gebundenem CO verursacht wird. Dieses Experiment zeigt, daß selbst bei Temperaturen über 450 K und Gleichgewichtsdrücken unter $2 \cdot 10^{-4}$ mbar beträchtliche Mengen Kohlenmonoxid auf dem Metall adsorbiert sind.

Mit zunehmender Substrattemperatur steigt die Tendenz des Kohlenmonoxids zur dissoziativen Adsorption am Eisen. Ertel /44/ beobachtet den CO-Zerfall an Eisenfilmen im Bereich kleiner Belegung bei 296 K in Ultraviolett-Photoelektronenspektren (UPS). Brundle /45/ schätzt bei gleicher Temperatur aus den Röntgenphotoelektronen-(XP-)spektren auf das Vorliegen von 25% dissoziativ und 75% molekular adsorbierter Spezies. Kishi und Roberts /46/ zeigen an Hand von XP- und UP-Spektren, daß bei 290 K der Zerfall langsam, bei 350 K rasch erfolgt. Quantitative Angaben über das Ausmaß des CO-Zerfalls finden sich auch bei Textor et. al. /47/, die nach Adsorption von 100 L CO an der Fe(111)-Fläche bei 300 K die erhaltenen XPS-Intensitäten integrieren. Ihre Werte (Kohlenstoff: $2,4 \cdot 10^{14}$ Atome $\cdot \text{cm}^{-2}$, Sauerstoff: $2,6 \cdot 10^{14}$ Atome $\cdot \text{cm}^{-2}$, molekulares CO: $0,8 \cdot 10^{14}$ Moleküle $\cdot \text{cm}^{-2}$), also insgesamt $5,8 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\cdot \text{cm}^{-2}$, sind mit der Zahl von $7 \cdot 10^{14}$ Elementarflächen $\cdot \text{cm}^{-2}$ in der Fe(111)-Ebene zu vergleichen, von denen jede einen zugänglichen Adsorptionsplatz bietet.

Keine gesicherten Angaben finden sich bisher in der Literatur über die Aktivierungsenergie der CO-Dissoziation am Eisen. Benziger und Madix /48/ beobachten bei 450 K im System Fe(100)/CO in XP- und Desorptionsstudien annähernd gleich schnelle, konkurrierende Desorption und Dissoziation des Moleküls. Hieraus schätzen sie die Aktivierungsenergie zu 105 kJmol^{-1} ab. Die Angaben über die zur Rekombination von Oberflächenkohlenstoff C_{ad} und Oberflächensauerstoff O_{ad} nötige Temperatur differieren um mehr als 200 Grad. Neben den von Wedler /41/ mitgeteilten 650 - 700 K nennen Brucker und Rhodin /49/ 570 K, Benziger und Madix /48, 50/ sowie Gonzalez et. al. /51/ jeweils 800 K als Schwellenwert. Die letztgenannte Autorengruppe gibt die zur Rekombination nötige Aktivierungsenergie an der Fe(110)-Fläche mit 180 kJ mol^{-1} an.

3.2 CO₂-Adsorption am Eisen

Wesentlich weniger gesicherte Ergebnisse liegen in der Literatur zum Adsorptionsverhalten des CO₂ am Eisen vor. In älteren Arbeiten /52, 53/ wird über eine starke, irreversible Wechselwirkung an Eisensfilmen berichtet, bei der das Adsorptiv weitgehend molekular gebunden vermutet wird. Bereits die Angaben über die adsorbierbare Menge pro geometrischer Flächeneinheit differieren stark.

Erste Untersuchungen unter UHV-Bedingungen stammen von Yoshida und Somorjai /54/, die das Verhalten von CO₂ an Fe(110)- und Fe(111)-Einkristallen mit jenem von CO vergleichen. An beiden Flächen sind die mit langsamen Elektronen erhaltenen Beugungsbilder und die Desorptionsspektren nach CO₂-Adsorption bei 270 K identisch mit den Ergebnissen, die man nach CO-Adsorption bei 300 K bzw. 340 K erhält. Daraus wird auf dissoziative CO₂-Adsorption geschlossen, wobei sogar ein teilweiser weiterer Zerfall des entstehenden CO-Fragments für möglich gehalten wird.

Zu ähnlichen Überlegungen kommen Dziembaj /56/ und Rau /43/ in ihren jüngst durchgeführten Untersuchungen an polykristallinen Eisen-

filmen. Bei 273 K beträgt die adsorbierte Menge mit $5\text{--}6 \cdot 10^{14}$ Moleküle $\cdot\text{cm}^{-2}$ nur 25% des Wertes, den man mit CO unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen erhält. Diese geringere Menge bewirkt jedoch nahezu die gleichen relativen Widerstandsänderungen an den Filmen wie die zur Vollbelegung nötige CO-Menge. Die bei 273 K kalorimetrisch gemessene Adsorptionswärme fällt mit 280 kJ mol^{-1} /43/ deutlich größer aus als der entsprechende Wert für Kohlenmonoxid /41/.

Zunehmender Zerfall in die Elemente sollte demnach erwartet werden, wenn man die CO_2 -Adsorption bei höheren Temperaturen untersucht. Widerstandsmessungen von Dziembaj /56/ bei 370 K könnten als erster Hinweis hierfür angesehen werden. Wie erwartet sinkt die Zahl der adsorbierten CO_2 -Moleküle auf etwa $3,2 \cdot 10^{14}$ Moleküle $\cdot\text{cm}^{-2}$ ab. Trägt man jedoch die Widerstandsänderung gegen die adsorbierte Menge auf, so verläuft die Kurve entgegen den in anderen Systemen gemachten Erfahrungen /61/ nicht deckungsgleich mit der bei 273 K erhaltenen. Die an einem durch Sputtern aufgerauhten Fe(110)-Kristall gewonnenen UP-Spektren /55/ zeigen bereits bei Raumtemperatur nur das Sauerstoffsignal bei 5,6 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Wird der gleiche Kristall durch Temperprozesse geglättet, so scheint bei 373 K die CO_2 -Adsorption praktisch unterbunden zu sein, denn erst nach längerer Einwirkungszeit tritt ein schwaches Sauerstoffsignal auf.

Untersuchungen zur Coadsorption oder Wechselwirkung von CO und CO_2 am Eisen scheinen gänzlich zu fehlen, sieht man von frühen volumetrischen Messungen an doppelt dotierten Eisenspezies /57/ ab.

4. Meßergebnisse und deren Interpretation

4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Blindversuche zeigen, daß alle registrierten Umsetzungen auf die katalytische Wirkung der verwendeten Metallfilme zurückzuführen sind. Der von anderen Autoren /56, 58/ berichtete störende Einfluß der heißen Kathode des Analysensystems auf die Gasphase kann durch Trennung des Reaktions- und Analysenraumes und durch das dynamische Meßverfahren entscheidend reduziert werden.

In Vorversuchen wurde die thermische Stabilität der Metallfilme anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit überprüft. Einige Minuten nach Erreichen einer konstanten Filmtemperatur nimmt die Leitfähigkeit der unbelegten Filme stabile Werte an und behält diese auch über Stunden hinweg bei. Damit können Leitfähigkeitsänderungen oder Verringerungen der spezifischen Katalysatoroberflächen, die nur auf Koagulation der Metallpartikel zurückzuführen wären, für Filme dicker als 7 nm ausgeschlossen werden.

Der kleinste mit dem Massenspektrometer nachweisbare Partialdruck liegt bei $1 \cdot 10^{-10}$ mbar, was einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bzw. einer Teilchenzahl von $6 \cdot 10^{17}$ Molekülen im Glasteil entspricht. Bei einer Filmoberfläche von 500 cm^2 und einem mittleren Platzbedarf von $1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ pro Molekül bedeutet dies, daß über Umsetzungen im sub-monomolekularen Bereich keine Aussagen gemacht werden können.

Exakte Angaben über das Ausmaß der Belegung der Katalysatoroberfläche zu Beginn der Reaktion können in keinem Experiment gemacht werden. Die eingesetzten Gasdrücke sind zu hoch, um eine Abschätzung der Belegung aus Druckdifferenzen zuzulassen. Eine Extrapolation von Adsorptionsisothermen in den verwendeten Druckbereich ist nicht möglich, da diese für die interessierenden Temperaturen nicht vorliegen. Eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes über der Adsorptionsphase bei konstanter Belegung θ und bekannter, zugehöriger Adsorptionswärme $q(\theta)$ durch Integration der Clausius - Clapeyronschen Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Theta} = \frac{q(\Theta)}{RT^2} \quad <4.1>$$

mißlingt, weil die exponentiell eingehenden Werte der Adsorptionswärme zu unsicher sind und ihre Temperaturabhängigkeit nicht bekannt ist. Die Größe der Widerstandsänderung im Moment der Zugabe kann, da bereits hier Oberflächen- und Volumeneffekte zur gemessenen Widerstandsänderung beitragen können, nur als grobes, qualitatives Maß für den Belegungsgrad herangezogen werden.

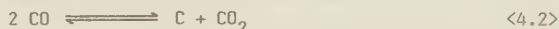
Vergleicht man die Ergebnisse, die in über 50 Experimenten gewonnen wurden, so zeigt sich eine für Prozesse der heterogenen Katalyse überraschend gute Reproduzierbarkeit. Die in den graphischen Darstellungen eingezeichneten Fehlerbalken geben die Unsicherheit wieder, mit der beim Vergleich verschiedener Messungen gerechnet werden muß. Die Unsicherheit, mit der einzelne Meßpunkte innerhalb eines Experimentes behaftet sind, ist wesentlich geringer.

In der vorliegenden Arbeit ist umfangreiches experimentelles Material angefallen, das sich mit der Umsetzung von CO zu CO₂, der Reaktion von CO mit O₂, dem Verhalten von CO₂ und dem Zerfall von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befaßt. Als Katalysatoren kommen hochreine Eisenfilme, aber auch ganz oder teilweise carburierte sowie partiell oxidierte Schichten zum Einsatz. Die Variation der untersuchten Systeme erfolgt, um die bei der Umsetzung von CO an Eisen gemachten Beobachtungen erklären und verstehen zu können. In den folgenden Abschnitten werden experimentelle Teilergebnisse und -soweit möglich- deren Interpretation zusammen präsentiert. Gleichfalls wird in jedem Abschnitt versucht, einen Vergleich mit den sich in der Literatur findenden Ergebnissen zu ziehen.

4.2 Reaktion von CO am Eisen

4.2.1 Allgemeine Beobachtungen

Die Reaktion von Kohlenmonoxid am Eisen wurde im Temperaturbereich $450 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$ und im Druckbereich $1 \text{ mbar} \leq p \leq 36 \text{ mbar}$ untersucht. In allen Experimenten war eine Umsetzung zu Kohlendioxid und Kohlenstoff nach der "Boudouard-Reaktion" /1/



zu beobachten. Bei 573 K beträgt die Gleichgewichtskonstante /59/ dieser Reaktion

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = 2,12 \cdot 10^6 \text{ bar}^{-1}$$

Im Gleichgewicht sollte damit die Gasphase zu mehr als 98 Vol.% aus CO_2 bestehen. In allen Experimenten sank die Umsetzungsgeschwindigkeit lange vor dem Erreichen dieser Gleichgewichtszusammensetzung auf unmeßbar kleine Werte ab.

Obwohl die Reaktion nach Gl. <4.2> eine dissoziative Adsorption des Kohlenmonoxids erfordert, konnte zu keinem Zeitpunkt Sauerstoff als mögliches Reaktionsprodukt in der Gasphase nachgewiesen werden. In allen Experimenten bildete sich spätestens beim Auflösen der Filme in verdünnter Salzsäure elementarer Kohlenstoff. Mehrfache C,H,N-Elementaranalysen /60/ verschiedener Proben ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 68 - 75 Gew.% neben etwa 3% H_2 . Letzterer läßt sich durch anhaftende Lösungsmittelreste (H_2O , HCl) erklären.

Um zu prüfen, ob neben Kohlenstoff auch größere Mengen Sauerstoff vom Metall aufgenommen werden, wäre eine exakte Massenbilanz der Gasphase nötig. Dies wird durch den geringen Umsatz und die relativ großen, eingesetzten CO-Mengen nahezu unmöglich gemacht. Abb. 4.1 zeigt den typischen Verlauf der Umsetzung von 8 mbar CO an einem 237 nm dicken Film bei 573 K. Hier sind die jeweils auf den Maximalwert bezogenen Änderungen des Filmwiderstandes, der CO- und der CO_2 -Menge als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Nur bei sehr dicken Filmen ($d \geq 100 \text{ nm}$) änderte sich der Widerstand noch,

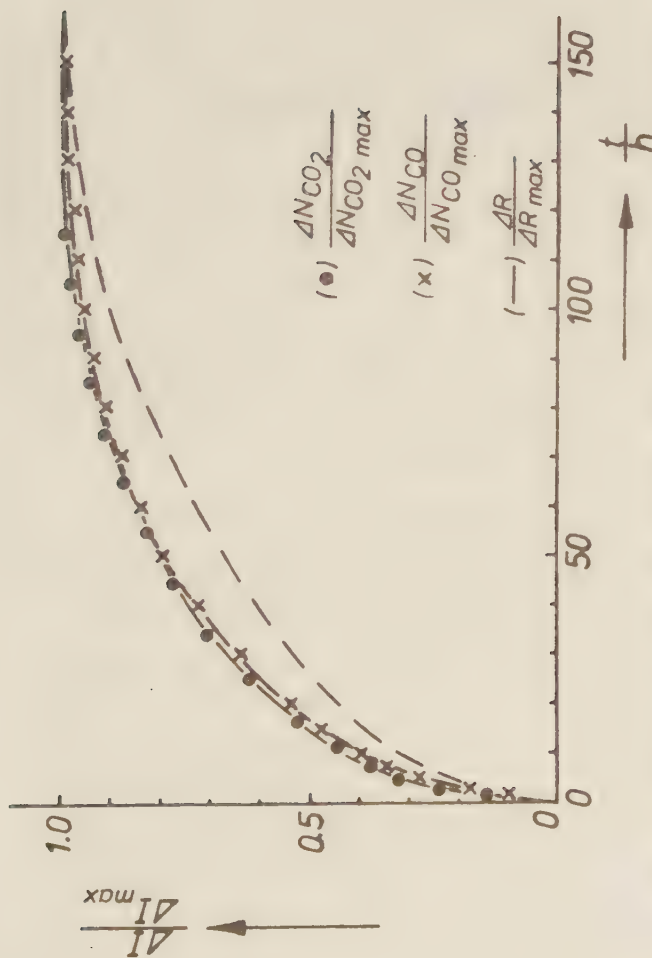


Abb. 4.1: Zeitlicher Verlauf der CO-Abnahme, der CO_2 -Bildung und der Widerstandsänderung bei der Reaktion von 8 mbar CO an einem 237 nm dicken Film bei 573 K.

wenn keine Umsetzung in der Gasphase mehr erfolgte. Aus dem Verlauf der Partialdrücke kann geschlossen werden, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit zu jedem Zeitpunkt die Massenbilanz des Sauerstoffs in der Gasphase erfüllt ist. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit ist zu jedem Zeitpunkt die verbrauchte CO-Menge doppelt so groß wie die gebildete CO₂-Menge. Die üblicherweise an einem 15 nm dicken Film am Ende gebildete CO-Menge entspricht in der beschriebenen Apparatur einem Druck von 0,30 mbar.

Wegen des geringen Kohlenmonoxidumsatzes wird in den folgenden Abschnitten nur die Kinetik der CO₂-Bildung näher beschrieben.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit

In Abb. 4.2 ist der in drei verschiedenen Experimenten bei 473 K, 500 K bzw 573 K gemessene zeitliche Verlauf der CO₂-Bildung dargestellt. Der eingesetzte Kohlenmonoxiddruck und die Filmdicke sind in diesen Experimenten nahezu gleich.

Der bei 500 K und 573 K beobachtete Reaktionsverlauf läßt sich formal in drei charakteristische Bereiche unterteilen:

- i) in einen Bereich mit zeitlich zunehmender CO₂-Bildungsrate
- ii) in einen Bereich mit zeitlich nahezu konstanter, maximaler Bildungsgeschwindigkeit
- iii) und in einen Bereich, in dem die Bildungsrate mit zunehmender Reaktionszeit wieder abklingt und sich asymptotisch dem Wert Null nähert.

In dem verwendeten statischen System bedeutet dies, daß die Zahl der gebildeten CO₂-Moleküle einen konstanten Wert annimmt. Selbst bei 573 K ändert sich dieser auch nach weiteren 24 Reaktionsstunden nicht. In einem Experiment wurde zusätzlich für 4 h die Temperatur auf 600 K erhöht. Auch diese Prozedur brachte keine weitere Zunahme der vorliegenden CO₂-Menge.

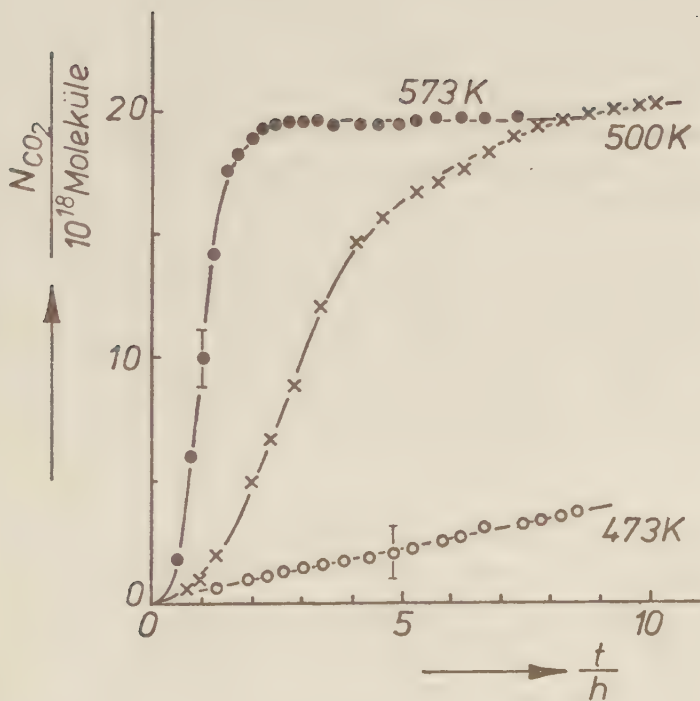


Abb. 4.2: Verlauf der CO_2 -Bildung bei verschiedenen Temperaturen

(x)	$p_{\text{CO}} = 6,70 \text{ mbar}$	$d = 14,0 \text{ nm}$
(o)	$p_{\text{CO}} = 7,50 \text{ mbar}$	$d = 11,5 \text{ nm}$
(●)	$p_{\text{CO}} = 6,75 \text{ mbar}$	$d = 11,7 \text{ nm}$

Man erkennt, daß mit zunehmender Temperatur sowohl der gekrümmte Anfangsbereich der Kurve als auch der sich anschließende pseudo-lineare Abschnitt steiler verlaufen. Der Übergang zwischen diesen Bereichen erfolgt in beiden Experimenten, nachdem sich ca. $4\cdot 7\cdot 10^{18}$ Moleküle CO_2 gebildet haben. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß der annähernd lineare Abschnitt durch Überlagerung zweier gegen-sinnig gekrümmter Kurvenäste zustande kommt. Infolgedessen findet sich in diesem Kurvenbereich ein Wendepunkt, der immer unterhalb des halben Umsatzgrades auftritt.

Abb. 4.2 zeigt, daß bei 473 K die CO_2 -Bildungsrate einen wesentlich anderen Verlauf nimmt als bei den höheren Temperaturen. Hier ist die pro Zeiteinheit gebildete CO_2 -Menge zu Beginn der Reaktion am größten. Mit zunehmender Reaktionsdauer sinkt die Bildungsgeschwin-digkeit ab, um sich dann ebenfalls asymptotisch dem Wert Null zu nähern. Dies ist in Abb. 4.2, in der nur die ersten zehn von ins-gesamt 130 Reaktionsstunden dargestellt sind, nicht mehr zu er-kennen.

Der zuletzt beschriebene Reaktionsverlauf wird übereinstimmend in fünf Experimenten gefunden, die bei 450 K bzw. 473 K durchgeführt wurden. Bei Meßtemperaturen $T \geq 500$ K wird die zuvor geschilderte Beobachtung gemacht, daß die gebildete CO_2 -Menge zunächst stärker als linear mit der Zeit anwächst, die maximale Bildungsrate also erst nach einem gewissen Umsatz erreicht wird. Die bei Reaktionsende vorliegende CO_2 -Menge ist unter sonst gleichen Bedingungen im ge-samten, untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur.

Abb. 4.3 zeigt die bei den oben beschriebenen Experimenten gemes-enen relativen Widerstandsänderungen im Verlauf der ersten zehn Reaktionsstunden. Hier sind die registrierten Widerstandsänderungen auf den Widerstand des reinen Metallfilms bei der jeweiligen Meß-temperatur bezogen. Beim Vergleich der Abb. 4.2 und 4.3 erkennt man, daß für jedes Experiment die erfolgte Widerstandsänderung und die gebildete CO_2 -Menge als Funktion der Reaktionszeit den

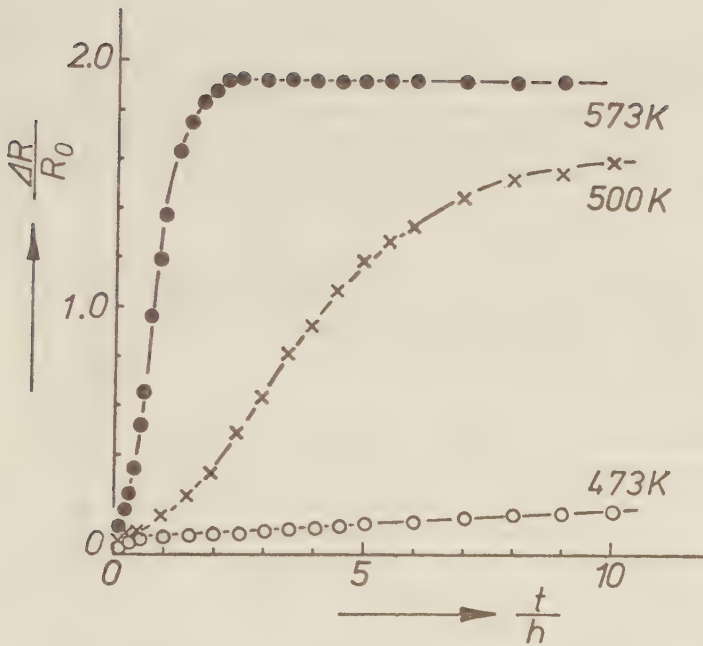


Abb. 4.3: Verlauf der relativen Widerstandsänderung bei verschiedenen Temperaturen (ρ_{CO} und d wie in Abb. 4.2).

(●) $R_0 = 38,6 \, \Omega$

(○) $R_0 = 36,0 \, \Omega$

(x) $R_0 = 57,7 \, \Omega$

gleichen charakteristischen Verlauf aufweisen. Am Ende aller Experimente findet man relative Widerstandsänderungen, die bei diesen Filmdicken und diesen CO-Drücken um 200% betragen. Dieser Endwert wird bei 573 K nach 2,5 h, bei 500 K nach 12 h und bei 473 K erst nach ca. 120 h erreicht.

In Abb. 4.4 sind für die bei 473 K und 573 K durchgeführten Experimente die während der ersten fünf Minuten erhaltenen Widerstandsänderungen dargestellt. Im Moment der Gaszugabe (d. h. für $t \rightarrow 0$) erhält man in beiden Experimenten Änderungen von nahezu gleicher Größe, während die Kurven mit zunehmender Reaktionszeit auseinanderlaufen.

Kühlt man am Ende der Reaktion ab, so zeigen die Filme positive Widerstands-Temperaturkoeffizienten. Erneutes Hochheizen auf die Meßtemperatur liefert den gleichen Filmwiderstand, wie er am Ende der Reaktion gemessen worden war.

Die Diskussion der geschilderten Ergebnisse soll damit beginnen, die im Verlauf der Reaktionen gemessenen Widerstandsänderungen zu erklären. Bereits seit längerer Zeit dienen die bei der Gasadsorption an dünnen Metallfilmen hervorgerufenen Widerstandsänderungen als bequemes Mittel zur Verfolgung des Adsorptionsprozesses und als Maß für die sorbierte Menge /15/. So bewirkt die Chemisorption von CO bei 293 K an 10 nm dicken Eisenfilmen Änderungen von ca. 5 Ω bei Vollbelegung /61/. In Abb. 4.4 erkennt man, daß für $t > 1$ min der Gradient der Widerstandsänderung bei 573 K größer ist als bei 473 K. Dies läßt eine bei der höheren Temperatur schneller ablaufende Folgereaktion vermuten. Will man aus der erhaltenen anfänglichen Widerstandsänderung Aussagen über die Belegung gewinnen, so müssen die durch Adsorption und durch die Reaktion verursachten Beiträge getrennt werden. Eine Separation dieser Anteile kann, wie in Abb. 4.4 skizziert, versucht werden, indem man den sich nach 1 - 2 min abzeichnenden, linearen Ast auf $t = 0$ extrapoliert. Der resultierende Ordinatenabschnitt charakterisiert dann die durch Adsorption hervorgerufene Widerstandsänderung. Bei ähnlichem CO-Druck und gleicher Filmdicke liefert die-

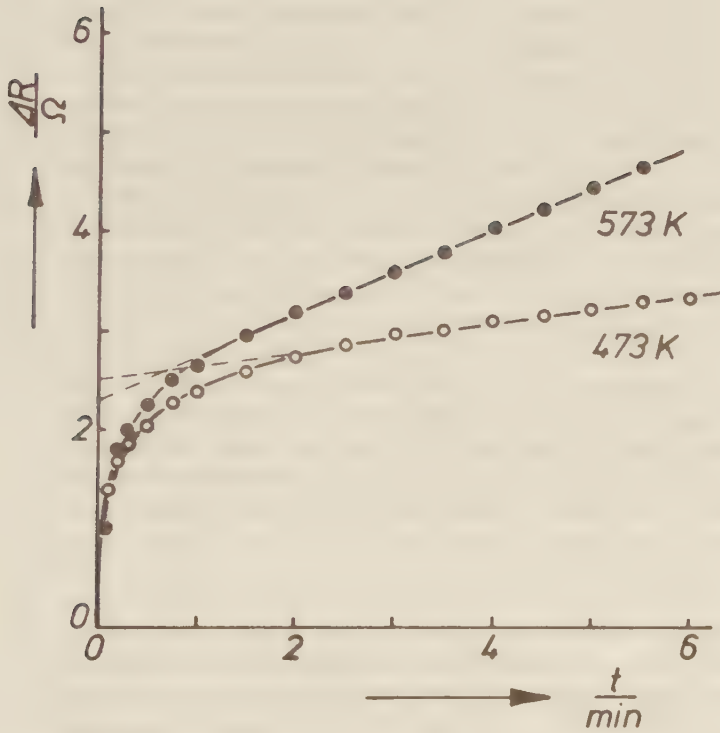


Abb. 4.4: Widerstandsänderungen im Moment der Gaszugaben.

(●) $p_{CO} = 6,75$ mbar $d = 11,7$ nm

(○) $p_{CO} = 7,5$ mbar $d = 11,5$ nm

ses Verfahren

$$\text{für } T = 473 \text{ K} \quad (\Delta R)_{t \rightarrow 0} = 2,5 \, \Omega$$

$$\text{für } T = 573 \text{ K} \quad (\Delta R)_{t \rightarrow 0} = 2,3 \, \Omega$$

Heinrich /61/ fand bei 293 K Widerstandsänderungen dieser Größe, wenn 4 bzw. $5 \cdot 10^{14}$ Moleküle $\cdot \text{cm}^{-2}$ auf dem Film adsorbiert waren, was bei 293 K einer Belegung von $\theta = 0,25$ entspricht. Nimmt man an, daß die in den eigenen Experimenten gemessenen ΔR -Werte durch die Adsorption einer gleich großen Teilchenzahl verursacht werden, so kann hier θ über 0,25 liegen, da die vorliegenden Filme stärker getempert wurden und somit weniger Adsorptionszentren als jene in /61/ aufweisen sollten. Obwohl es nur qualitative Angaben liefert, findet das Verfahren zur Abschätzung der Belegung in den sinnvollen Temperaturabhängigkeiten des Adsorptions- und Reaktionsanteils der Widerstandsänderung eine gewisse Berechtigung.

Widerstandsänderungen, die wie hier am Ende der Umsetzungen über 10 % liegen, lassen erwarten, daß zusätzlich zum reinen Adsorptionsprozess weitere Vorgänge ablaufen, in die das Volumen des Festkörpers mit einbezogen wird. Werte über der genannten Marke wurden bereits von Wedler /62/ im System Fe/O_2 und von Alshorachi /63/ bei der Okklusion von H_2 in Pd beobachtet.

Wie bereits ausgeführt, muß im Temperaturbereich der vorliegenden Messungen mit der Dissoziation von chemisorbierten CO-Molekülen gerechnet werden. Sowohl die dabei anfallenden Sauerstoff- als auch die Kohlenstoffatome sollten unter den herrschenden Bedingungen in der Lage sein, in das Metall einzudiffundieren. Experimentelle Beweise hierfür können für beide Spezies genannt werden. Für das System Fe/O_2 seien die Untersuchungen von Wedler /62/ genannt. Hier werden bereits bei 273 K Sauerstoffmengen vom Film aufgenommen, die deutlich über den zur Ausbildung einer Monoschicht nötigen liegen. Im System Fe/CO wird in Augerelektronenspektren eine Abnahme der Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche beobachtet, wenn bei niedrigem CO-Gleichgewichtsdruck die Temperatur über 400 K /64/ bzw über 450 K /65/ erhöht wird. Jagannathan et. al. /64/ führten

ihre Untersuchungen an polykristallinen Eisenfolien durch, Grunze und Dowben /65/ verwendeten einen Fe(100)-Einkristall. In beiden Arbeiten wird durch eine Tiefenprofilanalyse gezeigt, daß die Abnahme der Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche nicht durch Rekombination und Desorption sondern durch Kohlenstoffdiffusion in das Metall verursacht wird.

Auf Grund der Kenntnisse über das System Fe/O₂ /62/ und der dort gemessenen hohen Widerstandsänderungen sollte man vermuten, daß für die in den eigenen Experimenten beobachteten Widerstandsänderungen vor allem die Diffusion des Sauerstoffs in das Metall verantwortlich sein sollte. Mit der Annahme zweier konkurrierender Reaktionswege für den Sauerstoff (Volumendiffusion und CO₂-Bildung aus CO und adsorbiertem Sauerstoff) ließe sich sogar der anfänglich beobachtete zeitliche Verlauf der CO₂-Bildung erklären. Bei einem derartigen Reaktionsablauf sollte sich zunächst eine wenige Atomlagen dicke Oxidschicht ausbilden, welche mit zunehmender Dicke das weitere Eindringen von Sauerstoff behindern würde. Dies wäre einer langsamen Sauerstoffanreicherung an der Oberfläche gleichzusetzen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer würde man eine sinkende Oxidationsrate und eine steigende CO₂-Bildungsrate erwarten. Der zeitliche Verlauf der Widerstandsänderung verdeutlicht jedoch, daß diese Annahme nicht richtig sein kann. Bei einem derartigen Reaktionsablauf wäre anfangs, wenn Oxidation und C-Abscheidung erfolgen, eine größere Widerstandsänderung pro Zeiteinheit zu erwarten. Sie sollte mit zunehmender Reaktionsdauer, wenn sie nur noch durch C-Abscheidung verursacht wird, geringer ausfallen. Da die Geschwindigkeiten der Widerstandsänderung und der CO₂-Bildung zu jedem Zeitpunkt synchron zu einander verlaufen und jedes desorbierende CO₂-Molekül nach Gl. <4.2> ein Kohlenstoffatom auf dem Film hinterlassen muß, ist es einsichtiger, als mögliche Ursache für die Widerstandsänderungen die C-Abscheidung in Betracht zu ziehen. In Kap. 4.5 werden Experimente besprochen werden, mit welchen sich die Richtigkeit der letztgenannten Annahme beweisen läßt. Zusätzlich wird im Kap. 4.4 durch Untersuchungen im System Fe/O₂, CO bestätigt, daß der Sauerstoff nicht oder nur zu geringen Teilen

zur beobachteten Widerstandsänderung beizutragen scheint.

Thermodynamische Studien /66, 67, 68/ des Systems Fe/C ergeben eine extrem geringe Löslichkeit von Kohlenstoff im α -Fe unter Ferritbildung. Sie beträgt für kompaktes Eisen bei 573 K maximal 0,0025 Atom-%. Für einen Film von 14 nm, der aus etwa $6 \cdot 10^{19}$ Fe-Atomen besteht, würde dies bedeuten, daß im Metall nur $1,5 \cdot 10^{15}$ C-Atome gelöst werden könnten. Der gleiche Wert sollte für die Zahl der gebildeten CO_2 -Moleküle erwartet werden. Diese beträgt jedoch gut tausendmal mehr, wie aus Abb. 4.2 entnommen werden kann. Gleichzeitig sollte die durch derart geringe Mengen gelösten Kohlenstoffs verursachte relative Widerstandsänderung nur etwa 0,1% betragen /67, 68, 69/, was im Widerspruch zum tatsächlich beobachteten experimentellen Befund steht. Weiterhin bieten derart dünne Filme extrem kurze Diffusionswege. Legt man die am kompakten Material ermittelten Diffusionsgeschwindigkeiten /69/ zu Grunde, so sollte die Diffusionszeit des Kohlenstoffs in einem 14 nm dicken Film weniger als eine Sekunde betragen. Die Abb. 4.2 und 4.3 zeigen jedoch, daß sich Widerstand und gebildete CO_2 -Menge über Stunden hinweg ändern. Somit können die gemessenen Vorgänge nicht mit der Diffusion des Kohlenstoffs im Eisen unter Ferritbildung erklärt werden.

Als mögliche Erklärung der Meßeffekte muß eine im System Fe/C leicht ablaufende und bereits häufig beobachtete Carbidbildung oder eine andere starke Störung des Metallverbandes durch Kohlenstoff herangezogen werden. Auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit und ihrer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung ist die sichere Identifikation der gebildeten Carbidphasen vor allem in älteren Arbeiten nicht gewährleistet. Hier sollen kurz deren Existenzbereiche wiedergegeben werden, die in neueren Übersichtsartikeln /66, 67, 68, 70/ zu finden sind.

Übereinstimmend wird berichtet, daß je nach Temperatur mindestens drei verschiedene, in Bezug auf das System Eisen/Graphit metastabile Carbidphasen existent sein können. So scheidet sich aus

übersättigten Eisen/Kohlenstoff-Phasen unterhalb 473 - 500 K das hexagonale ϵ -Carbid aus, dessen Stöchiometrie offensichtlich zwischen Fe_2C und Fe_3C schwankt. Oberhalb 700 K wird übereinstimmend nur die Bildung des orthorombischen θ - Fe_3C ("Cementit") beobachtet, während das dazwischenliegende Temperaturintervall als Existenzbereich des orthorombischen χ - Fe_{20}C_9 ("Hägg-Carbid") genannt wird. Gerade in diesem hier interessierenden Temperaturbereich oberhalb 500 K wird jedoch von verschiedenen Autoren /68, 71, 72/ die Umwandlung des Häggschen Carbids in Cementit gefunden.

In Tab. 4.1 sind einige ältere Arbeiten zusammengestellt, in denen mit Röntgenbeugung, Elektronenbeugung oder thermomagnetischen Messungen die bei der Reaktion von CO oder Kohlenwasserstoffen an unterschiedlichen Eisensubstraten gebildeten festen Phasen untersucht wurden. Häufig trat zusätzlich zu den aufgeführten Verbindungen graphitischer Kohlenstoff auf. Besonders sei auf die Arbeit von Nagakura /74/ verwiesen, der ebenfalls dünne Filme von 20 - 30 nm einsetzte. In keiner der zitierten Arbeiten wird auf die Kinetik der Carbidbildung näher eingegangen, die Kinetik der CO_2 -Bildung wird nur in /79/ genauer beschrieben.

Hingegen liegt für den Bereich höherer Temperaturen ($T \geq 673 \text{ K}$) umfangreiches Literaturmaterial vor, in welchem auch die Kinetik der heterogenen Reaktion mit in die Untersuchungen einbezogen wird. Übereinstimmend /80-82/ wird berichtet, daß die Reaktionsrate mit steigender Temperatur zunimmt, bei 773-873 K ein Maximum erreicht und oberhalb 970 K trotz steigender Temperatur rasch absinkt. Nahezu alle Autoren finden in isothermen Experimenten bis zu 870 K einen Verlauf, der zu Beginn einer autokatalytischen Reaktion ähnlich ist und wie er auch in der vorliegenden Arbeit ab 500 K beobachtet wird. Dieser ist offensichtlich unabhängig davon, ob die gebildete CO_2 -Menge /80/, die Abnahme des CO-Partialdruckes /85, 86/ oder die auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoffmenge /81-84, 88/ als Meßgröße herangezogen werden.

Zitat	Katalysator	Gas	$\frac{T}{K}$	Produkte
/73/	reduz. Oxid	CO	450 - 478 513	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$
/74/	Filme	CO	< 523 523 - 623 > 623	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$ $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$
/75/	reduz. Oxid	CO	500 500 - 673 > 673	$\chi\text{-Fe}_2\text{C}$ $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$
/76/	reduz. Oxid	EO Olefine	473 - 573	$\chi\text{-Fe}_2\text{C}$
/77/	reduz. Oxid	CO	473 - 573	$\chi\text{-Fe}_2\text{C}$
/78/	Einkristalle	CO	523 - 623 > 723	$\chi\text{-Fe}_2\text{C}$, Fe_3O_4 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$
/79/	reduz. Oxid	CO	523	$\chi\text{-Fe}_2\text{C}$

Tab. 4.1: Die unter verschiedenen Bedingungen beobachteten festen Reaktionsprodukte im System Fe/CO.

In Tab. 4.2 ist eine Auswahl entsprechender Arbeiten zusammengestellt, wobei neben den experimentellen Daten auch die registrierte Meßgröße aufgelistet ist. In der letzten Spalte ist jeweils die "aktive" Spezies genannt, die nach Meinung der Autoren für die Beschleunigung der Reaktion verantwortlich zu machen ist. Bereits die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebende Tab. 4.2 zeigt, daß die Auswahl an möglichen "aktiven Spezies" mit der Zahl der publizierten Arbeiten wächst.

In jüngster Zeit erschien eine Reihe von Arbeiten, in denen die durch verschiedene Eisenproben katalysierte Methanbildung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff untersucht wird. Sie sollen hier mit in die Diskussion einbezogen werden, da sie im gleichen Temperaturbereich wie die vorliegende Arbeit ausgeführt wurden und es sich bei den Katalysatoren um im Ultrahochvakuum synthetisierte oder gereinigte, gut charakterisierte Proben handelt. Tab. 4.3 gibt eine Auswahl solcher Arbeiten wieder. Allen zitierten Untersuchungen ist gemeinsam, daß die CH_4 -Bildungsrate zunächst stärker als linear mit der Zeit anwächst, nach 0,5 - 5 h (je nach experimentellen Bedingungen) maximal wird und dann wieder absinkt. Durch Mössbauer- und Röntgenbeugungsexperimente /89-91/ kann gezeigt werden, daß die anfänglich beobachtete Beschleunigung der Umsetzung mit einer zunehmenden Carbidbildung im Festkörper parallel geht. Das Ausmaß und die Art der gebildeten Carbide scheint jedoch stark von den gewählten experimentellen Bedingungen abhängig zu sein /89-93/. Raymond et. al. /93/ finden die beschriebene Kinetik sowohl am $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als auch am $\alpha\text{-Fe}$. Am oxidischen Katalysator wird das Maximum der Methan-Bildungsrate nach 5,5 h erreicht, am Metall nach 15 - 45 min. Röntgenbeugungsexperimente, die zu den genannten Zeitpunkten durchgeführt werden, zeigen, daß im ersten Fall Fe_3O_4 und $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$, im zweiten Fall $\alpha\text{-Fe}$ und $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$ nebeneinander vorliegen. Da die maximale Bildungsrate am Oxidkontakt über jener am Metall liegt, schreiben die Autoren dem intermediär gebildeten Fe_3O_4 erhöhte Aktivität zu.

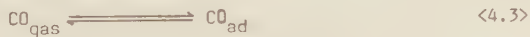
Zitat	Katalysator	$\frac{T}{K}$	Meßgröße	aktive Spezies
/80/	Fe, Fe-oxide	673-1273	CO ₂	Fe/Fe-oxid-Grenzfläche
/81/	Fe/Si	823-1073	C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe ³⁺)
/82/	Fe-oxide	673-1073	C	$\chi\text{-Fe}_2\text{C}$, $\psi\text{-Fe}_3\text{C}$
/83/	Fe, Fe-oxide	723	C	Fe/Fe ₃ C-Grenzfläche
/84/	Fe	773-1100	C	Fe
/85/	Fe ₂ O ₃	1073	CO	Fe/Fe ₃ C-Grenzfläche
/86/	Fe	673-773	CO	Fe ₃ C
/87/	Fe	823	-	Fe ₇ C ₃
/88/	Fe	903-1027	C	Fe, C

Tab. 4.2: Untersuchungen zur Kinetik der CO-Umsetzung bei höheren Temperaturen

Zitat	Katalysator	$\frac{I}{K}$	Gas
/79/	reduz. Oxid	523	$H_2 : CO = 9 : 1$
/89/	5% Fe/SiO ₂	528	$H_2 : CO = 3 : 1$
/90/	10% Fe/SiO ₂ 10% Fe/MgO	523	$H_2 : CO = 3,3 : 1$
/91/	Fe	513	$CO : H_2 : He = 1 : 1 : 3$
/93/	reduz. Oxid	523	$H_2 : CO = 9 : 1$
/94/	Fe-folie	573	$H_2 : CO = 3 : 1; 6 \text{ bar}$
/95/	Fe-pulver	573	$H_2 : CO = 3 : 1$

Tab. 4.3: Untersuchungen zur CH₄-Bildungskinetik aus CO und H₂ an verschiedenen Eisenkatalysatoren

Um den überraschend ähnlichen Verlauf der CO₂- und CH₄-Bildungskinetik verstehen zu können, sollen zunächst die möglichen Teilschritte der komplexen heterogenen Reaktionen skizziert werden. Das in beiden Reaktionen eingesetzte Kohlenmonoxid muß zunächst aus der Gasphase adsorbiert werden



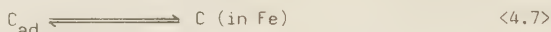
und kann dann auf der Katalysatoroberfläche dissoziieren:



Die CO_2 -Bildung kann nach einem Langmuir-Hinshelwood- (Gl. <4.5>) oder einem Eley-Rideal-Mechanismus (Gl. <4.6>) ablaufen:



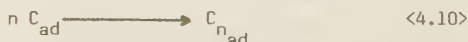
Für den an der Oberfläche verbliebenen Kohlenstoff stehen verschiedene Reaktionswege zur Verfügung. Wie in Gl. <4.7> pauschal zusammengefaßt, besteht zunächst die Möglichkeit, in das Metallvolumen einzudringen, woran sich die Ausscheidung verschiedener Carbidpartikel Fe_xC_y aus übersättigter Lösung anschließen könnte:



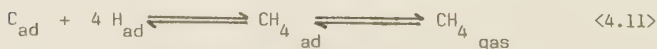
Prinzipiell besteht jedoch die Möglichkeit der Carbidbildung auch an besonders aktiven Oberflächenplätzen:



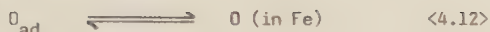
Sind Volumendiffusion des Kohlenstoffs oder Carbidbildung langsame Prozesse, so kann die Zusammenlagerung von Kohlenstoffpartikeln zu Graphit erfolgen.



Die von anderen Autoren bei H_2 -Gegenwart beobachtete Methanbildung läuft primär durch Hydrierung des nach der Dissoziation vorliegenden Kohlenstoffs /12, 39/ und nicht des intakten CO-Moleküls ab. Diese vermutlich als Mehrstufenprozess ablaufende Reaktion ist in Gl. <4.11> zusammengefaßt.



Entsprechend dem Kohlenstoff muß auch dem nach Gl. <4.4> entstandenen Sauerstoff die Möglichkeit der Volumendiffusion und der Festkörperreaktion unter Bildung diverser Oxidphasen zugestanden werden.



Faßt man die Ergebnisse der in den Tab. 4.1, 4.2 und 4.3 zitierten Publikationen und jene der vorliegenden Arbeit zusammen, so erkennt man, daß die zu Beginn meist vorliegende reine Metalloberfläche noch nicht den aktivsten Katalysator für die heterogene Umsetzung darstellt. Vielmehr scheint sich zu Beginn die Aktivität des Festkörpers durch die einsetzende Reaktion stetig zu erhöhen. Weiter kann zur Erklärung der gemessenen Widerstandsänderungen eine teilweise oder vollständige Umsetzung des Metalls in eine oder mehrere Carbidphasen angenommen werden. Ein erster Hinweis dafür ist das Verhältnis der den Metallfilm aufbauenden Eisenatome zur Zahl der gebildeten CO_2 -Moleküle. Für die drei in Abb. 4.2 und 4.3 dargestellten Experimente beträgt es 2,6 : 1. Dies entspricht nach Gl. <4.2> auch dem Metall/Kohlenstoffverhältnis.

Die Erkenntnis, daß CO-Umsatz, Kohlenstoffabscheidung, CO_2 - und CH_4 -Bildung mit sehr ähnlicher Kinetik ablaufen; zwingt zu der Annahme, daß alle Reaktionen durch den gleichen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kontrolliert werden. Hierbei kann es sich nur um die vorgelagerten Teilschritte der CO-Adsorption und -Dissoziation (Gl. <4.3> bzw. <4.4>) handeln, oder auch um die Ausbildung eines Katalysators, der den Kohlenstoffabtransport von der Oberfläche erleichtert und dadurch indirekt die CO-Dissoziation beeinflusst. Eine weitergehende Unterscheidung soll in später zu besprechenden Experimenten versucht werden.

Tab. 4.2 zeigt, daß in der schwierigen Diskussion um die Identifikation der "aktiven Spezies" das Gros der Autoren eine oder mehrere Carbidphasen nennt. Der einer autokatalytischen Reaktion entsprechende Verlauf wird bis Temperaturen von 870 K beobachtet /88/. Neu in die Diskussion kann die in dieser Arbeit gemachte Beobachtung gebracht werden, daß die Reaktion unterhalb 500 K nach einer anderen, wesentlich langsameren Kinetik abläuft. Bringt man dieses Ergebnis mit den früher genannten Existenzbereichen der Eisencarbid- in Zusammenhang, so sollte das bei $T < 500$ K beständige ϵ -Carbid die Reaktion schlechter katalysieren als die zwischen 500 K und 870 K vorliegenden χ - Fe_2C und θ - Fe_3C . Das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit könnte dann durch vollständige Sättigung des Katalysators mit C oder durch Graphitbildung an dessen Oberfläche verursacht werden. Träfe die erstgenannte Möglichkeit zu, so würde dies bedeuten, daß zum Ablauf der Reaktion Partikel metallischen Eisens nötig sind. Die zweite Möglichkeit ließe sich durch eine geschwächte Adsorption der Reaktanden am Graphit erklären. Natürlich könnten auch beide Effekte zusammen wirksam werden. Eine autokatalytische Wirkung von Oxiden, wie von verschiedenen Autoren postuliert, kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, muß sich aber aus verschiedenen Gründen auf Oxidspuren an der Oberfläche beschränken.

Verschiedene Autoren /80, 81, 83/ sprechen von der Möglichkeit, daß es durch Ausbildung dünner Carbid- oder Oxidschichten an der Oberfläche zu einer Aufweitung der interatomaren Abstände im Metallgitter kommen kann. Dies könnte das Eindringen der an der Oberfläche anfallenden C- und O-Atome fortan erleichtern. Durch die Beschleunigung der in Gl. <4.7> und <4.12> skizzierten Abtransportreaktionen könnten die vorgelagerten Schritte <4.3> und <4.4>, die freie Oberflächenplätze benötigen, ebenfalls schneller ablaufen. Diese Argumentation, die durchaus mit dem beobachteten Temperaturverhalten in Einklang gebracht werden könnte, setzt aber voraus, daß die Carbid- bzw. Oxidbildung anfänglich bevorzugt an der Oberfläche erfolgt. Da aus den eigenen Widerstandsmessungen geschlossen werden muß, daß auch unterhalb 500 K Carbidbildung erfolgt, müßte

das hier entstehende Carbid entweder keine gitteraufweitende Wirkung zeigen oder dessen Bildung bevorzugt im Inneren erfolgen. Ein unterschiedlicher Bildungsmechanismus für das ϵ -Carbid einerseits sowie das χ - und θ -Carbid andererseits wurde von Nagakura /74/ in anderem Zusammenhang bereits andiskutiert.

In späteren Kapiteln werden eigene Experimente beschrieben, mit welchen die katalytische Wirkung von Carbid- und Oxidphasen überprüft werden können.

Die experimentelle Anordnung bietet zunächst keine Möglichkeit, das Schicksal des in den eigenen Untersuchungen entstehenden Kohlenstoffs näher zu charakterisieren. Der zitierten Literatur muß entnommen werden, daß sowohl die Bildung diverser Carbidphasen als auch die Abscheidung in Form einer graphitartigen Komponente erfolgen kann. Solange keine experimentelle Unterscheidung möglich ist, wird im folgenden Text die Kohlenstoffabscheidung ganz allgemein als "Carburierung" bezeichnet. Dieser Begriff soll beide Reaktionswege zulassen und auch den Anteil des rein physikalisch im Metall gelösten Kohlenstoffs beinhalten.

Aus den zwischen 500 K und 573 K durchgeführten Experimenten kann versucht werden, über eine Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie des Prozesses zu ermitteln. Hierzu wird der zeitliche Verlauf der CO_2 -Bildung herangezogen und die Steigung der Kurve in ihrem pseudolinearen Teil verwendet.

Das hier praktizierte Verfahren bedarf eines kritischen Kommentars. In der abgebildeten Arrhenius-Auftragung werden die CO_2 -Bildungsraten verwendet. Richtiger wäre es, den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k über der reziproken Temperatur aufzutragen. Eine direkte Proportionalität zwischen den Bildungsraten und den Geschwindigkeitskonstanten besteht in heterogen katalysierten Prozessen jedoch nur, wenn sich die Belegung der Edukte im betrachteten Temperaturintervall nicht ändert und wenn der Druck in allen Experimenten gleich ist. Letztere Bedingung ist in den verwendeten Experi-

menten annähernd erfüllt. Im Kap. 4.2.4 wird an Hand eines bei der höchsten Temperatur von 573 K erhaltenen Zusammenhangs (Abb. 4.11), der in erster Näherung einer Adsorptionsisotherme gleichgesetzt werden kann, gezeigt, daß im in Frage kommenden Druckbereich die CO-Bedeckung schon recht hoch und nicht mehr stark druckabhängig sein dürfte. Damit kann die CO-Belegung bei den niedrigeren Temperaturen nur unwesentlich höher ausfallen. Untersuchungen, die im Kap. 4.4 besprochen werden, lassen für alle Experimente eine niedrige, quasistationäre Sauerstoffbedeckung erwarten. Aus diesen Gründen darf man annehmen, daß sich im betrachteten Temperaturintervall die Bedeckungen nicht gravierend ändern, was die Abschätzung der Aktivierungsenergie über Bildungsraten erlaubt. Solange der exakte Reaktionsmechanismus nicht bekannt ist, ist die Verwendung von absoluten oder flächenbezogenen Bildungsraten ein auch von anderen Autoren /12, 13, 93, 94, 97/ für diverse katalytische Prozesse angewandtes Näherungsverfahren zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Da zudem die Raten an verschiedenen Filmen ermittelt wurden, ist der aus Abb. 4.5 erhaltene Wert von $45 \pm 11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit einem entsprechend großen Fehler behaftet. Der angegebene Wert darf nicht ohne weiteres mit der in einer älteren Arbeit /96/ genannten Aktivierungsenergie der Boudouard-Reaktion am Eisen ($136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) verglichen werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Raten zu einem Zeitpunkt ermittelt, zu dem sich bereits erhebliche Mengen Kohlenstoff abgeschieden haben, die sich in den oder auf den Katalysatoren befinden müssen. Zu diesen Zeitpunkten weisen die Filme die größte katalytische Aktivität auf. Die Zeitabhängigkeit der gebildeten CO_2 -Menge (Abb. 4.2) läßt durchaus vermuten, daß die Umsetzung zu Beginn der Experimente, wenn noch weitgehend reines Eisen vorliegt, mit einer wesentlich höheren Aktivierungsenergie verbunden sein muß. Eine ähnliche Beobachtung machten Somorjai et al. /94/ bei der durch Eisen katalysierten Methanbildung aus CO und H_2 . Zu Beginn der Reaktion messen sie eine Aktivierungsenergie von $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die im Laufe der Umsetzung auf $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ absinkt.

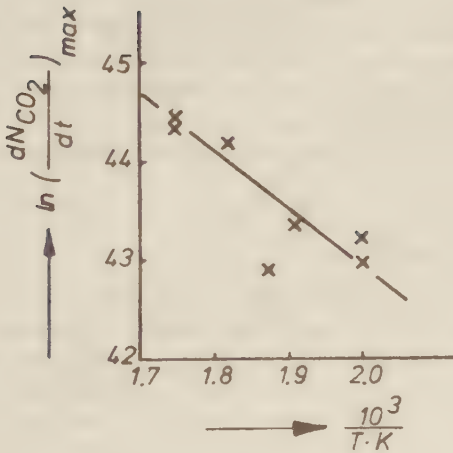


Abb. 4.5: Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie
($p_{CO} = 7,4 - 8,2$ mbar).

Der Vergleich dieser Daten für die CH_4 -Bildung mit dem eigenen im System Fe/CO , CO_2 ermittelten Wert unterstützt die oben gemachte Annahme, daß beiden Prozessen der gleiche, geschwindigkeitsbestimmende Schritt vorgelagert sein sollte. Weiterhin erlauben diese Werte eine zusätzliche, orientierende Aussage zur "aktiven Spezies" der Reaktion. Dry et al. /98/ führten einen Eisenfällungskatalysator durch Carburierung mit CO in Hägg-Carbid $\chi-Fe_2C$ über. Die weitere Umsetzung von CO an diesem Carbid war im Temperaturbereich von 558 K bis 611 K mit einer Aktivierungsenergie von 113 kJ mol^{-1} verbunden. Aus diesem Wert muß geschlossen werden, daß der so synthetisierte Katalysator nicht mehr im Zustand größter katalytischer Aktivität vorlag.

Die folgenden Experimente beschäftigen sich zunächst noch mit dem Einfluß des CO -Druckes und der Filmdicke auf die Reaktionskinetik. Danach werden Untersuchungen beschrieben, aus denen Aussagen zum charakteristischen Reaktionsverlauf, zum "autokatalytischen" Effekt, zum Einfluß von Kohlenstoff, Sauerstoff und CO_2 , zur Bedeutung von Diffusionsprozessen und zur Erklärung der gefundenen Widerstandsänderungen erhofft werden.

4.2.3 Filmdickenabhängigkeit

Zur Diskussion der Filmdickenabhängigkeit sind in Abb. 4.6 die CO_2 -Bildungskinetiken für fünf verschiedene Experimente zusammengestellt, die bei 573 K und CO -Drücken von 6,7 - 8,2 mbar durchgeführt wurden. Auf den nicht einheitlichen Ordinatenmaßstab sei hingewiesen. Abb. 4.7 zeigt für die gleichen Experimente die Anfangsbereiche der CO_2 -Bildung und der Widerstandsänderung als Funktion der Zeit. In diesen vergrößerten Ausschnitten erkennt man die Auswirkungen der Schichtdickenvariation auf den anfänglichen Reaktionsverlauf deutlicher.

Den Abbildungen ist zu entnehmen, daß die CO_2 -Bildung an den dünnen Filmen ($d < 20$ nm) sofort schneller einsetzt als an den dickeren ($d > 50$ nm). Dies zeigt sich daran, daß bei den erstgenannten der anfängliche, konkave Kurvenverlauf schwächer ausgeprägt ist und daß an den erstgenannten nach einstündiger Reaktion bereits die doppelte CO_2 -Menge als an den dickeren Filmen synthetisiert ist. In der Darstellung der anfänglichen zeitlichen Zunahme der CO_2 -Menge (Abb. 4.7) bewirkt eine Erhöhung der Filmdicke über 55 nm keinen weiteren systematischen Einfluß auf den Verlauf des konkaven Kurvenastes. Abb. 4.6 veranschaulicht, daß mit zunehmender Filmdicke die Zeitspanne, in der eine nahezu linear mit der Zeit anwachsende CO_2 -Menge gemessen werden kann, ansteigt, doch findet man eine für alle untersuchten Filmdicken annähernd gleiche, maximale Bildungsrate.

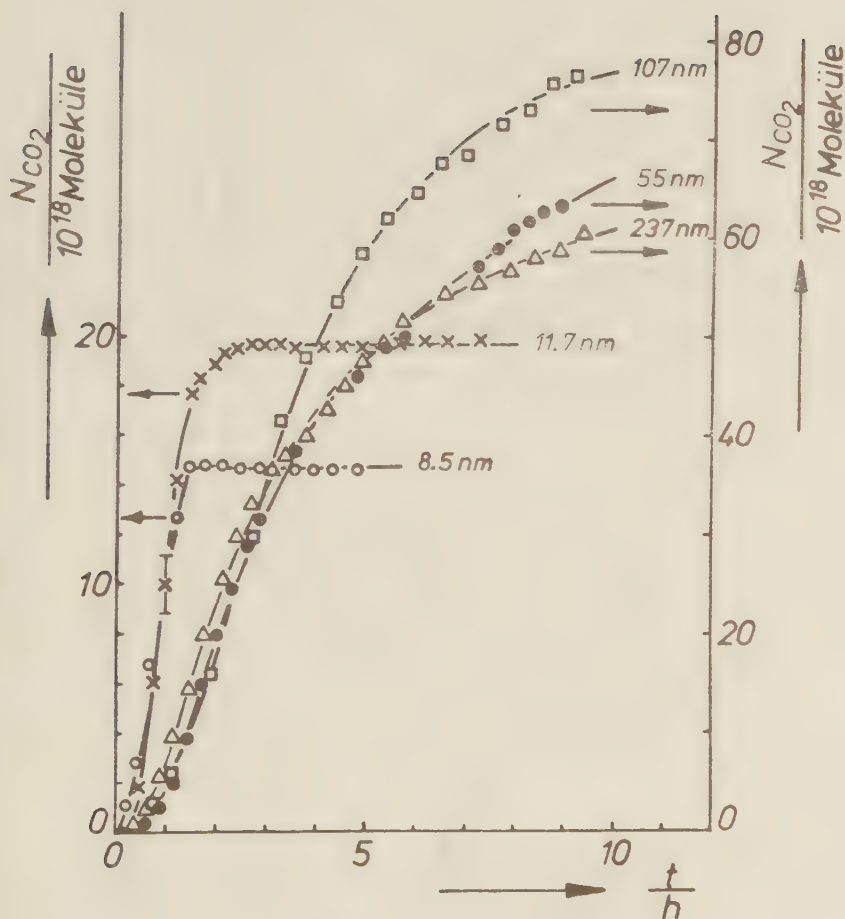


Abb. 4.6: Verlauf der CO₂-Bildung in Abhängigkeit von der Filmdicke bei 573 K.

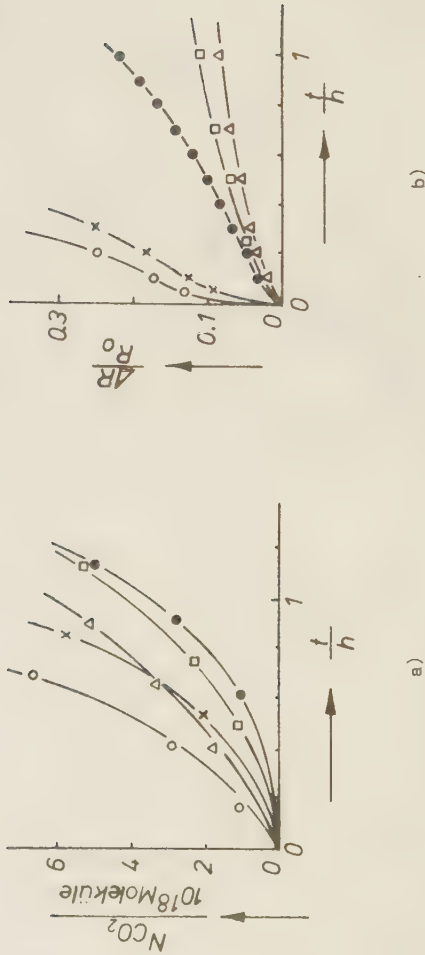


Abb. 4.7: Anfänglicher Verlauf der CO_2 -Bildung (a) und der Widerstandsänderung (b) bei der Boudouard-Reaktion an unterschiedlich dicken Filmen bei 573 K. (Experimente und Symbole wie in Abb. 4.6 und 4.8).

Ein deutlicher Einfluß der Filmdicke ist auch zu erkennen, wenn sich die Umsetzung ihrem Ende nähert. Beim 8,5 nm dicken Film bricht die Reaktion abrupt ab. Mit steigender Filmdicke erfolgt das Abklingen der CO_2 -Bildung zunehmend langsamer.

Betrachtet man zunächst Filme mit $d < 20$ nm, so findet man auch in der durch den CO-Zerfall verursachten Widerstandsänderung (Abb. 4.7) einen schwächer ausgeprägten konkaven Kurvenverlauf. Offensichtlich setzt die CO-Dissoziation bei dünnen Filmen wesentlich schneller ein und läuft hier anfangs auch mit größerer Rate ab. Das plötzliche Abbrechen der Reaktion an besonders dünnen Filmen wird in der Widerstandsaufzeichnung ebenfalls gut wiedergegeben, während bei den dickeren Filmen auch die Widerstandsänderung den langsam abklingenden Verlauf zeigt (Abb. 4.8).

Übersteigt die Filmdicke 55 nm, so ist der in der CO_2 -Bildung deutlich auftretende konkave Kurvenverlauf in der Widerstandsaufzeichnung nicht mehr festzustellen. Mit steigender Filmdicke wird die Leitfähigkeit immer weniger durch Vorgänge an der Oberfläche beeinflusst, sondern gibt zunehmend Änderungen im Volumen wieder. Aus der Filmdickenabhängigkeit des Verlaufes der Widerstandsänderung und der CO_2 -Bildung könnte demnach entnommen werden, daß die Beschleunigung des CO-Zerfalles und damit der CO_2 -Bildung durch eine dünne, oberflächennahe Schicht verursacht wird. Diese muß sich in jedem Experiment ausbilden; ihr Entstehen und ihre Wirkung werden aber mit zunehmender Filmdicke in der Widerstandsaufzeichnung nicht mehr wiedergegeben.

Um die erhaltenen Ergebnisse verstehen zu können, muß auf bereits früher /99, 100/ gewonnene Erkenntnisse zurückgegriffen werden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Nickelaufdampffilmen hatten ergeben, daß bei gut getemperten Filmen bis zu Filmdicken von $d \approx 30$ nm eine direkte Proportionalität zwischen der mittleren Kristallitgröße $D_{\parallel}$ parallel zur Oberfläche und der Filmdicke besteht. Übersteigt letztere 30 nm, so nimmt die Kristallitgröße

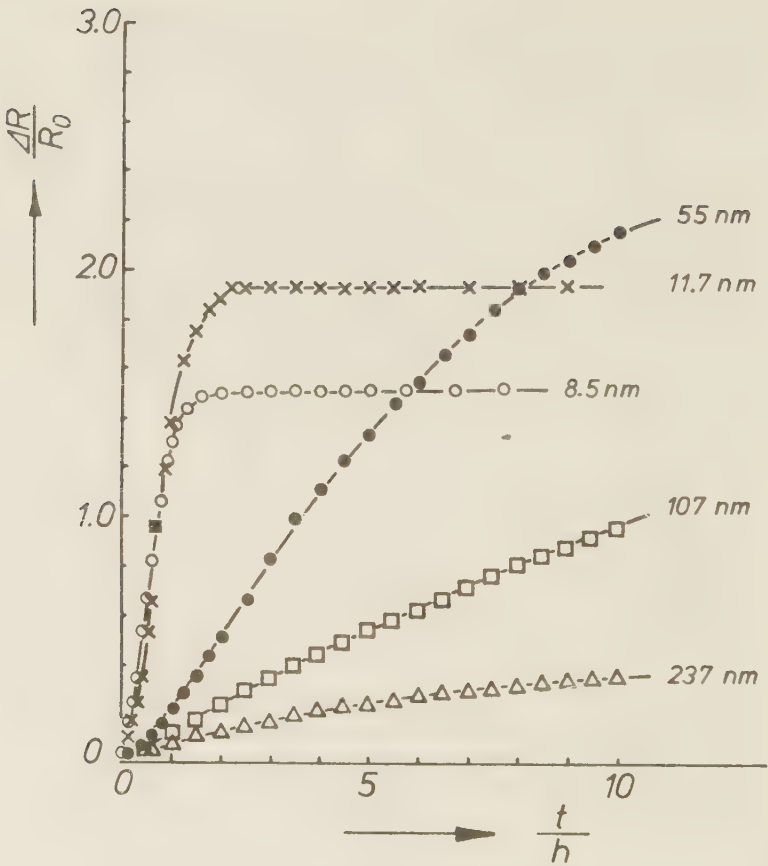


Abb. 4.8: Relative Widerstandsänderungen bei der Boudouard-Reaktion an unterschiedlich dicken Filmen ($T = 573 \text{ K}$).

nicht mehr proportional mit der Filmdicke zu. Für Eisenfilme kann man ähnliches Verhalten erwarten. Nimmt man an, daß die CO-Dissoziation bevorzugt an besonders aktiven Störstellen, z. B. Korngrenzen erfolgt, so lassen sich die erhaltenen Ergebnisse gut erklären.

Bei den dünneren Filmen der Abb. 4.6 bis 4.8 dürfte eine wesentlich größere Korngrenzendichte vorliegen. Da hier die Kristallite direkt auf der Glasunterlage sitzen, muß wegen der thermischen Belastung auch mit einer zusätzlichen Störung des Metallfilmes gerechnet werden. Dünne Filme bieten demnach eine erhöhte Anzahl aktiver Zentren für den CO-Zerfall, wodurch ihre anfangs beobachtete höhere Reaktivität erklärt werden kann. Dickere Filme sollten eine geringere Korngrenzendichte aufweisen. Sie sollten auch weniger durch die thermische Belastung in ihrer Oberflächenstruktur gestört werden, da hier die Kristallite der obersten Lage auf weiteren Metallpartikeln sitzen und nicht direkt mit dem mit einem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten behafteten Glas in Kontakt stehen. Die anfangs geringere CO-Dissoziationsrate an dickeren Filmen stimmt mit dieser Annahme überein. Der beobachtete konkave Kurvenverlauf in der CO_2 -Bildung könnte dann als echter autokatalytischer Effekt betrachtet werden. Durch den CO-Zerfall an besonders aktiven Stellen könnte hier bevorzugt die Bildung von Carbid- oder Oxidkeimen erfolgen. Keimwachstum führt zu einer raschen Zunahme der Grenzflächen zwischen Metall und Carbid bzw. Metall und Oxid und damit zu einer Zunahme an Störstellen. An diesen scheint der CO-Zerfall besonders gut katalysiert zu werden.

Zur Unterstützung der aufgestellten These kann neben den zitierten Arbeiten von Gerdes /99, 100/ jene von Raupp und Delgass /92/ angeführt werden. Sie untersuchten die Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H_2 an Eisenträgerkatalysatoren unterschiedlicher Partikelgröße. Sie beobachten, daß größere Metallpartikel langsamer carburierten als kleine.

Das plötzliche Abbrechen der Reaktion bei geringer Filmdicke läßt zunächst vermuten, daß hier die gesamte vorgelegte Metallschicht verbraucht worden ist. Andererseits legt der Reaktionsverlauf an dickeren Filmen nahe, daß hier kein vollständiger Umsatz des Metalls erfolgt. Abb. 4.9, in der die maximal gebildete CO_2 -Menge als Funktion der Filmdicke und der Eisenmenge dargestellt ist, bestätigt dies. Man erkennt, daß die gebildete CO_2 -Menge nur bis Filmdicken von $d \approx 30$ bis 40 nm linear mit d anwächst, um dann wesentlich langsamer zuzunehmen. Während sich für $d < 20$ nm das Verhältnis aus den den Film aufbauenden Eisenatomen und den gebildeten CO_2 -Molekülen zu etwa $2,5 : 1$ ergibt, erhält man bei 55 nm $3,0 : 1$ und bei 237 nm gar nur $6,8 : 1$.

Auch der maximal beobachtbaren relativen Widerstandsänderung kann entnommen werden, daß mit zunehmender Filmdicke ein sinkender Prozentsatz des vorgelegten Metalls umgesetzt zu werden scheint. Während sich die relative Widerstandsänderung bei 55 nm noch auf 260 % beläuft, sinkt sie bei $d = 107$ nm auf 190 % und bei 237 nm auf 110 % ab.

Das bei dickeren Filmen beobachtete langsame Abklingen der Reaktionsrate und der unvollständige Umsatz können zusammen mit der oben aufgestellten These interpretiert werden, wenn man annimmt, daß eine in Oberflächennähe entstehende Carbidschicht nicht beliebig lange mit konstanter Geschwindigkeit wachsen kann. Hierzu wäre die Diffusion von Kohlenstoff (nach innen) oder von Eisen (nach außen) durch diese Schicht nötig, was mit wachsender Schichtdicke wie bei einem Anlaufprozess immer langsamer erfolgen sollte. Dies wiederum würde zu einer Anreicherung von Kohlenstoff an der Oberfläche, zu dessen Zusammenlagerung unter Graphitbildung und damit zur Kontaminierung der Oberfläche führen.

Der insgesamt abgeschiedene Kohlenstoff könnte zum Teil als Carbid, zum Teil elementar an der Oberfläche und in Korngrenzen sowie zum Teil gelöst im Volumen vorliegen, wobei die Volumenaufnahmekapa-

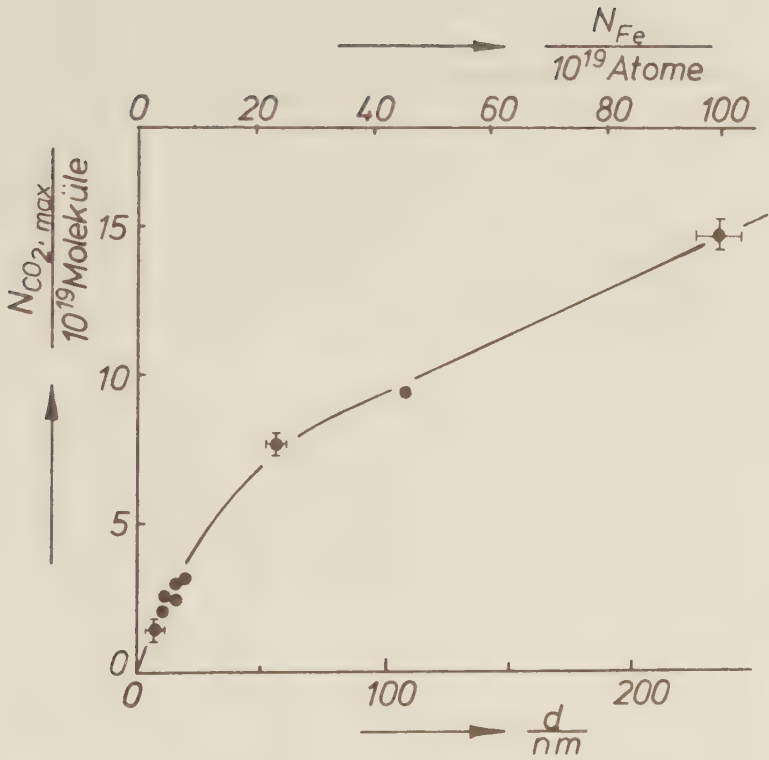


Abb. 4.9: Maximal gebildete CO_2 -Menge als Funktion der Filmdicke und der Eisenmenge bei 573 K ($p_{\text{CO}} = 6,5 - 8,5 \text{ mbar}$).

zität auch bei dünnen Filmen nicht erheblich von den Werten des kompakten Materials /66 - 68/ abweichen sollte. Ausmaß und Zeitpunkt der Abnahme der oben genannten Diffusionsgeschwindigkeiten werden empfindlich vom strukturellen Aufbau der Filme und deren Porosität abhängen. Mit diesem Argument könnte auch die scheinbar zu früh einsetzende Abnahme der CO_2 -Bildungsrate am 237 nm dicken Film erklärt werden.

4.2.4 Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidruck

Der Einfluß des Kohlenmonoxiddruckes auf den Reaktionsverlauf wurde im Bereich $1 \text{ mbar} \leq p_{\text{CO}} \leq 36 \text{ mbar}$ untersucht. Eine Auswahl von Experimenten, die alle bei 573 K an 11 bis 18 nm dicken Filmen ausgeführt wurden, ist in Abb. 4.10 zusammengestellt.

Man erkennt deutlich, daß sowohl die anfängliche als auch die maximale Bildungsrate stark mit steigendem CO-Druck zunehmen, solange dieser niedriger als 10 mbar bleibt. Dies gilt auch, wenn innerhalb eines laufenden Experimentes durch weitere CO-Zugaben der Druck erhöht wird und die bis dahin abgelaufene Reaktion noch nicht zu einer weitgehenden Desaktivierung des Katalysators geführt hat. Erhöht man den CO-Druck über 10 mbar, so erkennt man bereits in Abb. 4.10, daß dies in beiden Bereichen zu keiner weiteren Beschleunigung des Umsatzes führt. Mit zunehmendem CO-Druck nehmen sowohl die anfänglichen als auch die maximalen Reaktionsraten wieder leicht ab. In Tab. 4.4 sind für die bei 573 K und unterschiedlichem CO-Druck durchgeführten Experimente die mit linearer Regression ermittelten maximalen Bildungsraten zusammengestellt, um die eben gemachte Aussage zu belegen.

Der bei niedrigeren CO-Drücken ausgeprägte und daher gut meßbare konkave Kurvenverlauf kann zur Untersuchung der Frage herangezogen werden, ob hier die CO_2 -Bildung einem einfachen Gesetz des Typs

$$N_{\text{CO}_2} = a \cdot t^n \quad (4.15)$$

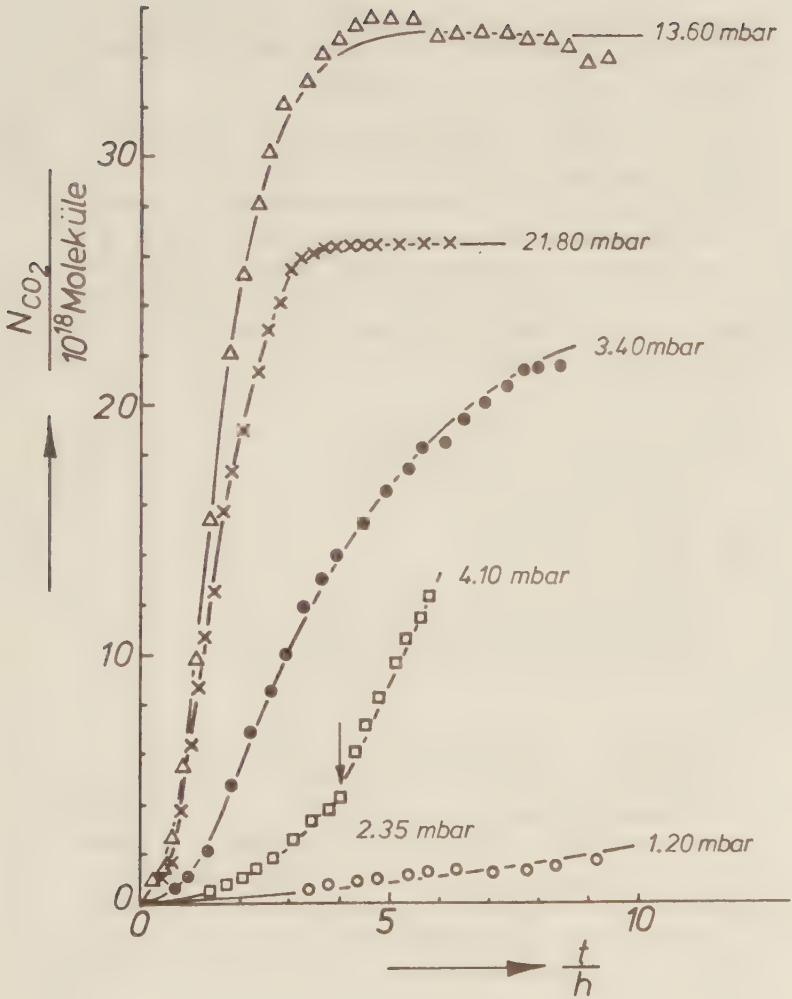


Abb. 4.10: CO_2 -Bildung in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidruck

($T = 573 \text{ K}$; $d = 11 - 18 \text{ nm}$).

gehorcht. Entsprechende doppeltlogarithmische Auftragungen zeigen jedoch, daß sich Achsenabschnitt und Steigung mit der Reaktionszeit ändern und somit keine Konstanten darstellen.

Obwohl die Umsetzung nur in einem relativ kleinen Druckbereich untersucht werden konnte, kann für die maximalen Bildungsraten in diesem Intervall keine einheitliche Reaktionsordnung in Bezug auf den Kohlenmonoxiddruck gefunden werden. Nach einem Ansatz von Landes /31/, dem eine quasistationäre CO- und Sauerstoffbedeckung und eine Langmuirsche Adsorptionsisotherme für CO zugrunde liegen, ergibt sich für die maximale CO₂-Bildungsrate r_L unter Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Prozesses:

$$r_L \sim \frac{(1 - \gamma)^2 \cdot p_{CO}}{\left[\sigma \left(\frac{1}{\kappa} \cdot p_{CO} + 1 \right) + 1 \right]^2} \quad <4.16>$$

Dabei bedeuten:

- γ : relative Kohlenstoffbedeckung
- σ : $\frac{\text{Geschwindigkeitskonstante der CO}_2\text{-Bildung}}{\text{Geschwindigkeitskonstante der CO-Dissoziation}}$

κ : "CO-Halbwertsdruck": Jener CO-Druck, unter welchem die Hälfte der freien Oberflächenplätze mit CO bedeckt ist.

Eine Grenzwertbetrachtung zeigt, daß die CO₂-Bildungsrate im Falle niedriger CO-Drücke linear mit p_{CO}^{-1} zunehmen sollte, während sie bei hohen CO-Drücken proportional zu p_{CO}^{-1} abnehmen sollte. Entnimmt man den Experimenten die maximale CO₂-Bildungsrate, so zeigt sich, daß diese für $p_{CO} < 10$ mbar annähernd mit $p_{CO}^{1,5}$ wächst und für $p_{CO} > 10$ mbar etwa mit $p_{CO}^{-0,35}$ sinkt.

In Abb. 4.11 sind die bei 573 K nach sehr kurzen Reaktionszeiten registrierten und auf den Moment der Gaszugaben extrapolierten

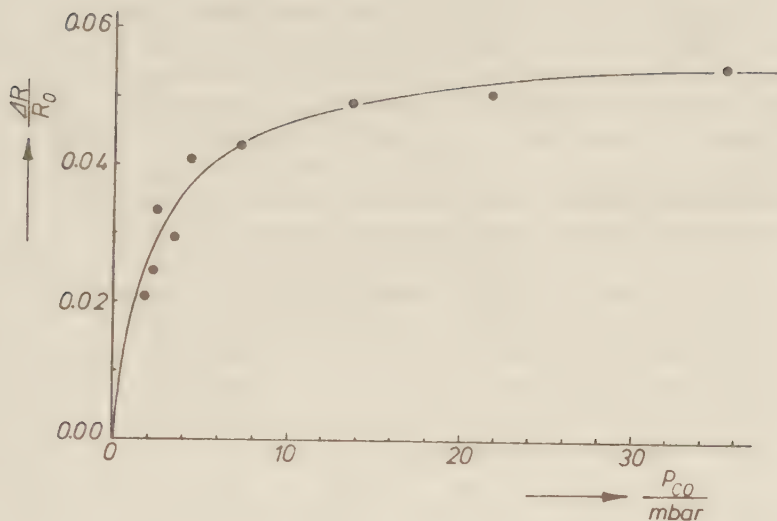


Abb. 4.11: Im Moment der Gaszugabe erfolgende relative Widerstandsänderungen als Funktion des CO-Druckes ($T = 573 \text{ K}$).

relativen Widerstandsänderungen in Abhängigkeit vom eingesetzten CO-Druck dargestellt. Diese Widerstandsänderungen werden der CO-Adsorption zugeordnet. Die erhaltene Kurve zeigt einen Verlauf, der dem einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme sehr ähnlich ist. Trotzdem verbieten sich quantitative Aussagen über das Ausmaß der Belegung, da nicht geklärt ist, ob im untersuchten Bereich eine direkte Proportionalität zwischen Widerstand und Belegung besteht. Bisher wurden weder Adsorptionsisothermen noch Widerstandsänderungen in ihrer Belegungsabhängigkeit bei 573 K gemessen. Bei 293 K findet Heinrich /61/ einen monoton steigenden Zusammenhang zwi-

schen Widerstand und Belegung; seine Kurve gleicht der hier präsentierten. Eine lineare Beziehung zwischen beiden Größen herrscht bei ihm nur für $\Theta_{CO} \leq 1/3$, bei Vollbelegung mißt er Änderungen von 8,5 - 10 %. Auf Grund der wesentlich höheren Temperaturen sollten die Filme der vorliegenden Arbeit durch eine geringere Rauigkeit und somit durch eine verringerte Aufnahmefähigkeit charakterisiert sein, was im Vergleich zu /61/ zu kleineren Widerstandsänderungen bei Vollbelegung führen könnte. Setzt man eine Proportionalität zwischen den Werten für $(\Delta R/R_o)_{t=0}$ und der CO-Belegung voraus, so verdeutlicht der lineare Zusammenhang in der Auftragung von $p_{CO}/(\Delta R/R_o)$ gegen p_{CO} (Abb. 4.12), daß die Isotherme die molekulare Adsorption des CO beschreiben würde /15/. Bei dissoziativer Adsorption sollte Linearität zwischen $\sqrt{p_{CO}}/(\Delta R/R_o)$ und $\sqrt{p_{CO}}$ bestehen. Die Meßpunkte (Symbol x in Abb. 4.12) zeigen, daß dies nicht erfüllt ist, wodurch momentane dissoziative Adsorption ausgeschlossen werden kann.

Tab. 4.4 enthält für die bei 573 K und unterschiedlichem CO-Druck an Filmen von variierender Dicke durchgeführten Experimente neben der maximalen CO_2 -Bildungsrate sowohl die am Ende der Reaktion gemessenen relativen Widerstandsänderungen $(\Delta R/R_o)_{t \rightarrow \infty}$ als auch die Widerstandswerte R_o der reinen Metallfilme bei 573 K. Die Auflistung zeigt nochmals, daß die maximale CO_2 -Bildungsrate stark vom CO-Druck, aber kaum von der Filmdicke abhängt. Die bei $p_{CO} > 6$ mbar gemessenen relativen Widerstandsänderungen betragen am Ende der Umsetzungen bei Filmdicken $d < 100$ nm zwischen 160 % und 280 %. Bei niedrigeren CO-Drücken liegen sie nur in den ersten ein bis zwei Reaktionsstunden in der üblichen Größenordnung. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt dann der Filmwiderstand wesentlich stärker an, so daß die Änderungen am Ende der Umsetzung immer ein Mehrfaches der obengenannten Spanne betragen. Eine Auswahl solcher Experimente ist in der oberen Hälfte der Tab. 4.4 zu finden.

Auf eine Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Widerstandsänderung für die bei unterschiedlichem CO-Druck und 573 K durchgeführ-

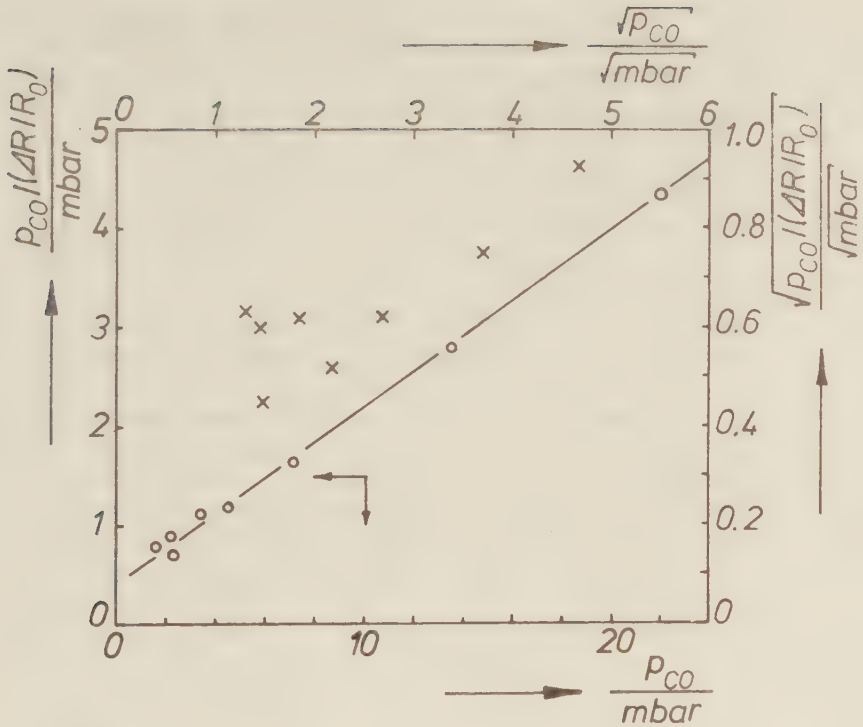


Abb. 4.12: Zur Untersuchung, ob die im Moment der CO-Zugaben bei verschiedenen Drücken gemessenen Widerstandsänderungen einer Funktion zugeordnet werden können, welche einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme ähnlich ist.

- (o) Annahme einer molekularen CO-Adsorption
- (x) Annahme einer dissoziativen CO-Adsorption.

Nr.	$\frac{d}{nm}$	$\frac{p_{CO}}{mbar}$	$\frac{(dN_{CO_2}/dt)_{max}}{10^{18} \text{ Molek.} \cdot h^{-1}}$	$\frac{R_o}{\Omega}$	$100 \left(\frac{\Delta R}{R_o} \right)_{t \rightarrow \infty}$
37 b	56,8	1,75	1,91	-	---
43 a	12,9	1,7	2,53	51,5	
43 b	12,9	3,2	6,0	51,5	705
40 a	13,3	2,35	1,7	42,9	
40 b	13,3	4,1	4,12	42,9	15 190
57	15,2	3,4	4,82	31,4	1 380
41	12,9	4,7	7,36	40,6	1 870
55	11,8	6,75	17,0	38,6	193
58	55	7,85	16,0	9,46	261
45	237	8,35	22,4	1,68	110
42	13,5	13,6	19,5	38,4	287
59	15,2	21,9	13,5	37,8	229
44	12,1	35,4	14	51,0	161

Tab. 4.4: Zur Druckabhängigkeit der maximalen CO_2 -Bildungsrate und der insgesamt erfolgenden Widerstandsänderung bei 573 K.

ten Experimente wird verzichtet. Für $p_{CO} > 6$ mbar erhält man einen zur Zeitabhängigkeit der gebildeten CO_2 -Menge synchronen und gleichsinnigen Verlauf von $\Delta R/R_0$ als Funktion der Reaktionszeit. Ein typischer Vertreter aus dieser Versuchsreihe ist bereits in Abb. 4.3 mit enthalten. In den bei $p_{CO} < 6$ mbar durchgeführten Experimenten wurde meist im Laufe der Umsetzung der CO-Druck sprunghaft erhöht, was den zeitlichen Verlauf des Widerstands verkompliziert und das Verständnis der erhaltenen Kurven erschwert. Der Widerstandsverlauf eines bei einem konstanten Druck von 3,4 mbar durchgezogenen Experimentes soll später anhand der Abb. 4.13 näher diskutiert werden. In allen Experimenten mit $p_{CO} < 6$ mbar nimmt die Leitfähigkeit auch genau zu jenen Zeitpunkten konstante Werte an, ab welchen keine weitere CO_2 -Bildung mehr erfolgt. Demnach müssen auch die wesentlich höheren Widerstandsänderungen in direktem Zusammenhang mit der Kohlenstoffabscheidung stehen und können nicht durch makroskopisches Aufreißen der Filme oder durch Kontaktverlust zwischen Film und Folie verursacht worden sein. Auch diese Filme besitzen positive Widerstands-Temperaturkoeffizienten und liefern beim erneuten Aufheizen bzw. Abkühlen die für die jeweilige Temperatur charakteristische Leitfähigkeit. Da die Widerstandsänderungen in allen Experimenten durch die Abscheidung des gleichen Elementes zustande kommen, lassen sich die Effekte dann erklären, wenn sich je nach eingesetztem CO-Druck aus Eisen und Kohlenstoff verschiedene Spezies bilden. Als erster Hinweis hierfür mag angeführt werden, daß sich für die Experimente mit abnorm hohen Widerstandsänderungen das gemittelte Verhältnis von $N_{Fe} : N_{CO_2 \text{ max}}$ zu 2,1 : 1 errechnet, während es sonst 2,6 : 1 beträgt.

Zur Verdeutlichung des andersartigen Widerstandsverlaufs sind in Abb. 4.13 die in zwei bei 573 K und unterschiedlichem CO-Druck erhaltenen Widerstandsänderungen (unterschiedlicher Ordinatenmaßstab !) über der zum gleichen Zeitpunkt gebildeten CO_2 -Menge aufgetragen. Letztgenannte Größe muß nach Gl. <4.2> mit der abgetrennten Kohlenstoffmenge identisch sein. Die Kinetik der CO_2 -Bildung in diesen Experimenten kann in Abb. 4.10 eingesehen werden

(gleiche Symbole wie in Abb. 4.13). Da beide Filme gleich dick sind, wird die absolute Widerstandsänderung ΔR zur Diskussion herangezogen. Würden im Verlauf der beiden Experimente die gleichen festen Phasen gebildet werden, so sollten für ΔR als Funktion der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge in beiden Versuchen Graphen erhalten werden, die einen zumindest gleichsinnigen Verlauf aufweisen sollten. Abb. 4.13 zeigt, daß entgegen dieser Erwartung die Kurven vollkommen gegensinnig zueinander verlaufen.

Proben dieser beiden Katalysatoren wurden nach der Reaktion in der Elektronenbeugung untersucht. Die Ergebnisse werden in Kap. 4.6 genauer beschrieben, sollen jedoch bereits hier für die Diskussion herangezogen werden. Film 59 ($p_{CO} = 21,8$ mbar) setzt sich quantitativ zu Carbid um, in Film 57 bilden sich trotz annähernd gleicher abgeschiedener C-Menge nur Spuren von Carbid, der Katalysator bleibt weitgehend metallisch. Demnach muß in Film 57 der Kohlenstoff überwiegend als mit der Elektronenbeugung nicht nachweisbarer Graphit anfallen. Film 59 muß an der Oberfläche mit einer dünnen, eventuell monoatomaren C-Schicht bedeckt sein, die die Umsetzung zum Erliegen bringt.

Der für Film 59 in Abb. 4.13 dargestellte Zusammenhang zwischen ΔR und abgeschiedener C-Menge ist typisch für die Experimente mit $p_{CO} > 6$ mbar und kann folgendermaßen interpretiert werden: Für den in der Boudouard-Reaktion anfallenden Kohlenstoff bestehen zwei mögliche Wege zur Abreaktion, die als Parallelreaktionen nebeneinander ablaufen können. Zu Beginn erfolgt mit hoher Rate überwiegend Carbidbildung, was eine starke Störung der metallischen Leitfähigkeit bedeutet und eine hohe Widerstandsänderung "pro eingebautem C-Atom" verursacht. Die Graphitbildung ist anfangs vernachlässigbar langsam. Da angenommen wird, daß Carbidkristallite für den autokatalytischen Effekt in der Reaktion (vgl. Abb. 4.10) verantwortlich sind, sollte deren Bildung bevorzugt an der Oberfläche erfolgen. Mit zunehmendem Umsatz sinkt die an der Oberfläche zur Verfügung stehende Metallkonzentration und mit ihr die Carbid-

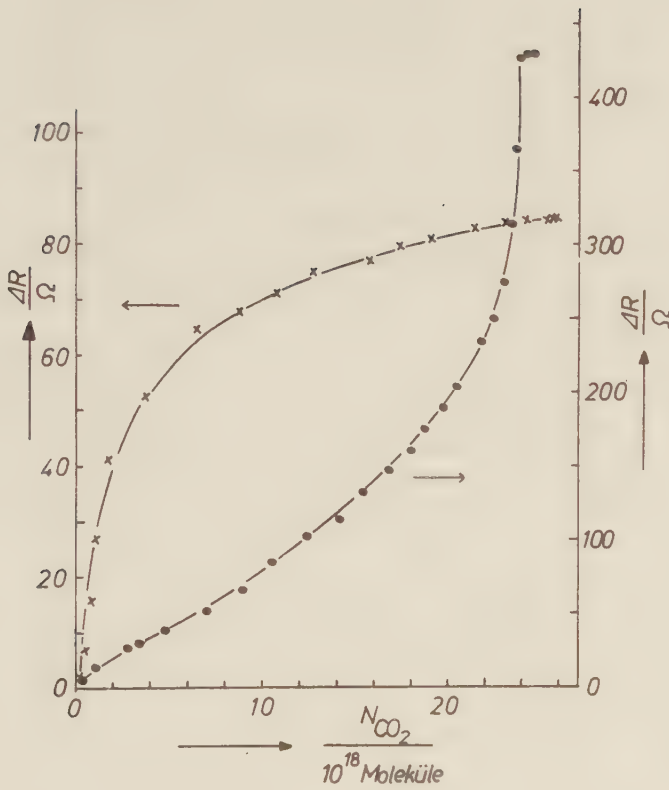


Abb. 4.13: Widerstandsänderung als Funktion der gebildeten CO_2 -Menge bei 573 K.

(x) Film 59: $p_{\text{CO}} = 21,8$ mbar, $d = 15,2$ nm.

(●) Film 57: $p_{\text{CO}} = 3,4$ mbar, $d = 15,2$ nm.

bildungsrate zu Gunsten der Graphitbildungsgeschwindigkeit. Um die jetzt geringere Widerstandsänderung "pro abgeschiedenem C-Atom" (Abb. 4.13) verstehen zu können, muß dieser Graphit keinen nennenswerten Beitrag zum gesamten ΔR liefern. Dies wird einsichtig, wenn man Graphitabscheidung auf der Oberfläche des Metall-/Carbidfilms annimmt. Ein Ersatzschaltbild für den Gesamtwiderstand in diesem System kann man sich durch Parallelschaltung zweier Widerstände R_{Film} und R_{Graphit} aufgebaut denken. Da $R_{\text{Graphit}} \gg R_{\text{Film}}$ angenommen werden muß, bestimmt R_{Film} den Gesamtwiderstand. Eine quantitative Diskussion der einzelnen Effekte ist nicht möglich. Da in Abb. 4.13 der Beitrag "pro C-Atom" zur Gesamtwiderstandsänderung schon nach relativ geringem Umsatz sinkt, könnte man zunächst annehmen, daß Graphitbildung schon zu diesem frühen Zeitpunkt mit merklicher Rate einsetzt. Dies ist mit der in Abb. 4.10 dargestellten, länger anhaltenden maximalen CO_2 -Bildungsrate nicht in Einklang zu bringen. Wie in Kap. 4.6 gezeigt werden wird, erfolgt bei der Umwandlung des Metalls zu Carbid in Experiment 59 eine starke Abnahme der Korngrenzendichte. In Theorien zur Leitfähigkeit dünner Filme /100/ werden Korngrenzen als Streuzentren der Ladungsträger aufgefaßt; sie verursachen demnach den Widerstand dünner Metallfilme zumindest teilweise. Sinkt ihre Anzahl wie im Verlauf des Versuchs 59, so schlägt sich dies im Graphen der Abb. 4.13 als negativer Beitrag zu ΔR_{Gesamt} nieder. Wie in Abb. 4.10 zum Ausdruck kommt, dürfte die Graphitbildungsrate erst gegen Ende des Experimentes die Carbidbildungsrate übertreffen, nämlich dann, wenn der Umsatz rasch sinkt.

Nach Abb. 4.13 muß der in Experiment 57 anfangs anfallende Kohlenstoff einen geringeren Beitrag zu ΔR als jener im Versuch 59 liefern. Da ebenfalls eine autokatalytische Beschleunigung (Abb. 4.10) beobachtet wird, muß anfänglich auch Carbidbildung erfolgen, doch scheint nach Abb. 4. 13 die Bildung einer anderen Spezies von Beginn an eine dominierende Rolle zu spielen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Elektronenbeugung muß es sich um eine nicht-carbidische, vermutlich graphitische Komponente handeln. Sowohl die

Menge des anfallenden Kohlenstoffs als auch die durch ihn hervorgerufene Widerstandsänderung machen deutlich, daß er erst gegen Ende der Umsetzung die Oberfläche zudeckt. In dem Bereich, in welchem ΔR wesentlich stärker als linear mit N_{CO_2} wächst, muß er an einem Ort anfallen, wo er trotz seiner graphitischen Natur eine starke Störung der metallischen Leitfähigkeit hervorruft. Mit Hinweis auf weitere experimentelle Erkenntnisse wird in Kap. 5 postuliert, daß er sich vor allem in Korngrenzen und anderen Störstellen anreichert. Mit zunehmender Menge behindert er dort den Ladungsträgertransport zwischen den einzelnen Metallkristalliten. Ein entsprechendes Ersatzschaltbild macht den Graphen in Abb. 4.13 für Experiment 57 verständlich. Bei $d = 15,2$ nm besteht der Film aus einer einzigen Kristallitlage, so daß Reihenschaltung der Widerstände R_{Film} und $R_{Graphit}$ angenommen werden darf. $R_{Graphit}$ selbst nimmt mit wachsender abgeschiedener C-Menge zu. Da mit fortschreitender Reaktion $R_{Graphit} \gg R_{Film}$ wird, wächst ΔR_{Gesamt} stärker als linear mit der abgeschiedenen C-Menge, denn bei Reihenschaltung trägt der höherohmige Widerstand stärker zum Gesamtwert bei als es bei Parallelschaltung der Fall ist.

In den meisten der anderen, bei $p_{CO} < 6$ mbar gestarteten Experimente findet man einen stärker als linear mit der Reaktionszeit wachsenden Widerstand, so daß sich ein qualitativ ähnlicher Zusammenhang zwischen ΔR und N_{CO_2} wie für Film 57 in Abb. 4.13 ergeben würde.

Die beschriebene Druckabhängigkeit der Reaktion läßt keine Aussage zu, ob die CO_2 -Bildung nach einem Langmuir-Hinshelwood- oder einem Eley-Rideal-Mechanismus erfolgt. Eine zweifelsfreie Zuordnung des Geschehens zu einem dieser Idealprozesse ist bisher in keiner der publizierten Arbeiten gelungen. Turkdogan /84/ berichtet über die Druckabhängigkeit des CO-Zerfalls am Eisen bei 673 K. Die gegen die Zeit aufgetragene abgeschiedene Kohlenstoffmenge zeigt den bekannten, s-förmigen Verlauf. Die von ihm ebenfalls im annähernd linearen Teil ermittelte C-Abscheidungsrate erweist sich oberhalb 100 mbar als druckunabhängig, unterhalb dieses Wertes steigt sie

leicht mit dem CO-Druck an. Temperaturerhöhung führt in seinen Experimenten zu einer drastischen Verschiebung des Schwellenwertes zu höheren Drücken. Weitere Untersuchungen zur Druckabhängigkeit liegen nur im System Ni/CO vor. Tottrup /101/ berichtet, daß bei 573 K an einem Ni-Trägerkatalysator die CO-Dissoziationsrate bis 300 mbar proportional zu p_{CO}^{-1} wächst und bei höheren Drücken konstante oder leicht sinkende Werte annimmt. Van Ho und Harriott /102/, die ebenfalls Ni-Trägerkatalysatoren einsetzen, finden zwischen 573 K und 623 K unterhalb $p_{\text{CO}} = 100$ mbar eine mit $p_{\text{CO}}^{0,4}$ zunehmende Kohlenstoffabscheidungsrate.

4.3 Einfluß und Reaktion von CO_2

Die bei 273 K gemessene Adsorptionswärme /43/ des CO_2 an polykristallinen Eisenfilmen läßt vermuten, daß dieses Produkt der Boudouard-Reaktion selbst einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsrate ausüben könnte. Vor allem könnte das am Ende beobachtete Absinken der Reaktionsrate auf eine zunehmende Bedeckung des Katalysators mit CO_2 oder dessen Zerfallsprodukten zurückgeführt werden. Der Einfluß dieses Gases auf die Boudouard-Reaktion muß deswegen experimentell überprüft werden.

Abb. 4.14 zeigt die relative Widerstandsänderung bei der Zugabe von jeweils 2,6 mbar CO_2 zu Eisenfilmen bei 473 K bzw. 573 K. Man erkennt, daß die Änderung bei der höheren Temperatur mit 1,8 % niedriger ausfällt als bei 473 K (3 %), andererseits aber zeitlich schneller erfolgt. Die erste Beobachtung könnte mit der Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Menge bei konstantem Gleichgewichtsdruck in Verbindung gebracht werden. Die zweite Feststellung zeigt, daß der gemessene Effekt auf einen aktivierten Prozess zurückzuführen ist, der sich bei 473 K über gut 60 min erstreckt.

Vergleicht man das Ausmaß der Widerstandsänderungen im Moment der CO_2 -Zugaben mit den von Dziembaj /56/ bei 273 K bzw. 300 K gemessenen relativen Änderungen von 6 - 7 % bei Vollbelegung, so kommt man zu dem Schluß, daß die CO_2 -Bedeckung der Filme trotz des hohen Druckes sehr gering sein muß. Ein Teil dieser geringen adsorbierten Menge scheint in einem aktivierten Folgeprozess am Metall zu zerfallen. Durch die entstehenden Zerfallsprodukte wird der vermutlich schon zuvor geringe Haftkoeffizient des Gases weiter herabgesetzt.

Erhöht man durch zwei weitere Zugaben bei 573 K den CO_2 -Druck auf 8 mbar, so führt dies zu keiner weiteren Widerstandsänderung. Die Druckerhöhung bewirkt also keine merkliche Zunahme der adsorbierten Menge. Diese Befunde stehen in guter Übereinstimmung mit den

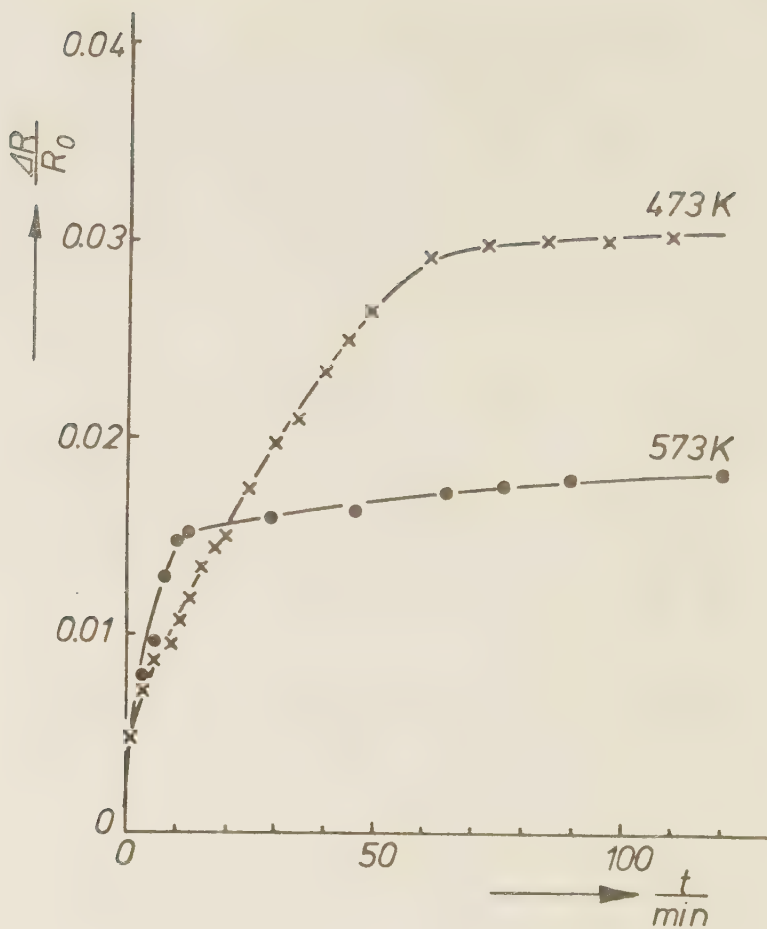


Abb. 4.14: Relative Widerstandsänderungen bei der Einwirkung von jeweils 2,6 mbar CO_2 an einem 14,5 nm (x) bzw. 15,2 nm (●) dicken Film.

UPS-Untersuchungen von Spieß /55/, der an einem getemperten, glatten Fe(110)-Kristall bei 373 K keine CO₂-Adsorption beobachten konnte. Nach längerer Einwirkungszeit stellt er schwache Sauerstoffsignale fest.

Sollte sich bei 573 K und einem CO₂-Druck von 8 mbar am Eisenfilm das Boudouard-Gleichgewicht (Gl. <4.2>) einstellen, so würde die Gleichgewichtskonstante $K_p = 2,12 \cdot 10^6 \text{ bar}^{-1}$ einen CO-Druck von $6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ fordern. Da das zugegebene Kohlendioxid selbst ein intensitätsstarkes Fragmentsignal der Masse 28 liefert, kann dieser CO-Partialdruck mit dem Quadrupolmassenspektrometer nicht mehr nachgewiesen werden.

Mit gleicher Begründung kann auch keine Aussage mehr über die CO₂-Bildungsrate gemacht werden, wenn bei 573 K zu den 8 mbar CO₂ 6,0 mbar CO gegeben werden. Aus der zeitlichen Widerstandsänderung kann jedoch die Geschwindigkeit des CO-Zerfalls und der Carburierung des Films entnommen werden; die CO₂-Bildung dürfte wiederum mit gleicher Rate wie der Zerfallsprozess erfolgen. Der gemessene Verlauf von $\Delta R/R_0$ wird in Abb. 4.16 zusammen mit den Widerstandsänderungen für die Boudouard-Reaktion am reinen Film sowie am mit Sauerstoff vorbehandelten Film dargestellt. Verglichen mit der CO-Umsetzung am reinen Metall erkennt man in dem unter CO₂-Gegenwart durchgeführten Experiment eine bereits geringere, durch CO-Adsorption verursachte Widerstandsänderung zu Beginn sowie einen flacheren Kurvenverlauf im annähernd linearen Teilstück.

Die am Anfang dieses Kapitels beschriebenen geringen Widerstandsänderungen bei den CO₂-Zugaben wurden auf eine geringfügige, dissoziative CO₂-Adsorption zurückgeführt. Vor allem der dann in Oberflächennähe vorliegende Sauerstoff könnte für die Verringerung der adsorbierten CO-Menge und für die Erniedrigung der CO-Dissoziationsrate bei der anschließenden CO-Zugabe verantwortlich sein. Vergleicht man die in Abb. 4.16 zusammengestellten Experimente, so ist zu erkennen, daß der CO-Zerfall am anoxidierten Film, wie

in Kap. 4.4 erläutert werden wird, noch langsamer erfolgt. Dort ist auch die intermediäre O_{ad} -Konzentration zu jedem Zeitpunkt größer als im hier beschriebenen Experiment. Die unterschiedlichen Dissoziationsraten können demnach als Stütze für die oben gemachten Annahmen dienen.

Aus dem Verlauf des nach CO_2 -Vorbelegung gemessenen CO-Zerfalls kann sofort abgeleitet werden, daß trotz des hohen CO_2 -Druckes die relative Belegung an CO_2 in diesem Experiment kleiner als eins sein muß. In den zuvor beschriebenen Boudouard-Reaktionen liegt der CO_2 -Gleichgewichtsdruck am Ende ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger als im hier besprochenen Experiment. Demnach muß dort die CO_2 -Belegung noch niedriger sein. Das geschilderte Experiment zeigt, daß CO_2 nicht für die Desaktivierung des Katalysators in der Boudouard-Reaktion verantwortlich gemacht werden kann. Die eingangs erwähnte hohe Adsorptionswärme des Kohlendioxids /43/ dürfte auf dessen dissoziative Chemisorption an reinen Metallfilmen zurückzuführen sein. Man kann annehmen, daß molekular adsorbiertes CO_2 wesentlich schwächer gebunden ist.

Eine Verringerung der adsorbierten CO-Menge bei CO_2 -Vorbelegung konnten bereits Brunauer und Emmett /57/ in volumetrischen Messungen bei tieferen Temperaturen feststellen; neuere Untersuchungen zu diesem Coadsorptionssystem sind nicht bekannt.

4.4 Reaktion von CO an partiell oxidierten Filmen

Um den Einfluß von Sauerstoff auf die CO-Adsorption, CO-Dissoziation und auf die CO_2 -Bildung zu studieren, werden $9,75 \cdot 10^{18}$ Moleküle O_2 bei 573 K auf einen 16 nm dicken Eisenfilm gegeben. Diese, etwa 20 Monolagen entsprechende Sauerstoffmenge wird vom Film vollständig aufgenommen. Bereits 4 min nach der Zugabe ist kein Sauerstoff mehr in der Gasphase nachweisbar, der Druck im Reaktionsraum ist in den 10^{-6} mbar-Bereich abgesunken. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die durch die Sauerstoffeinwirkung hervorgerufene Widerstandsänderung 82 Ω ; nach 90 min ist sie auf 86,4 Ω gestiegen, was einer relativen Änderung von 303% entspricht.

Der nach anschließender CO-Zugabe (6,5 mbar) gemessene Verlauf der CO_2 -Bildung ist in Abb. 4.15 zusammen mit der zugehörigen Widerstandsänderung dargestellt. Beide Meßkurven können direkt mit den in den Abb. 4.2 und 4.3 für $T = 573$ K gezeigten Kinetiken verglichen werden, die bei nahezu gleichem CO-Druck und annähernd gleicher Filmdicke erhalten wurden.

Selbst in der empfindlich gemessenen "schnellen" Widerstandsaufzeichnung ist im Moment der CO-Zugabe keine Widerstandserhöhung durch CO-Adsorption feststellbar. Vielmehr läßt sich sofort eine deutliche Widerstandsabnahme registrieren, was nur mit der einsetzenden Reduktion der anoxidierten Eisenoberfläche durch CO erklärt werden kann. Die Geschwindigkeit der Widerstandsabnahme sinkt im Lauf der ersten 75 min ab, was zunächst mit einer Verarmung der oberflächennahen Schichten an Sauerstoff in Zusammenhang gebracht werden könnte. Die Abb. 4.15 macht jedoch deutlich, daß die CO_2 -Bildungsrate in dieser Zeitspanne nicht sinkt, sondern kontinuierlich zunimmt und im weiteren Reaktionsverlauf noch stärker anwächst. Dies wird verständlich, wenn man annimmt, daß an durch Reduktion von Sauerstoff freien Oberflächenplätzen zunächst molekulare CO-Adsorption erfolgt, was eine zunehmende CO_2 -Bildung nach einem Langmuir-Hinshelwood-Prozess aus zuvor zugegebenem Sauerstoff und durch Adsorption

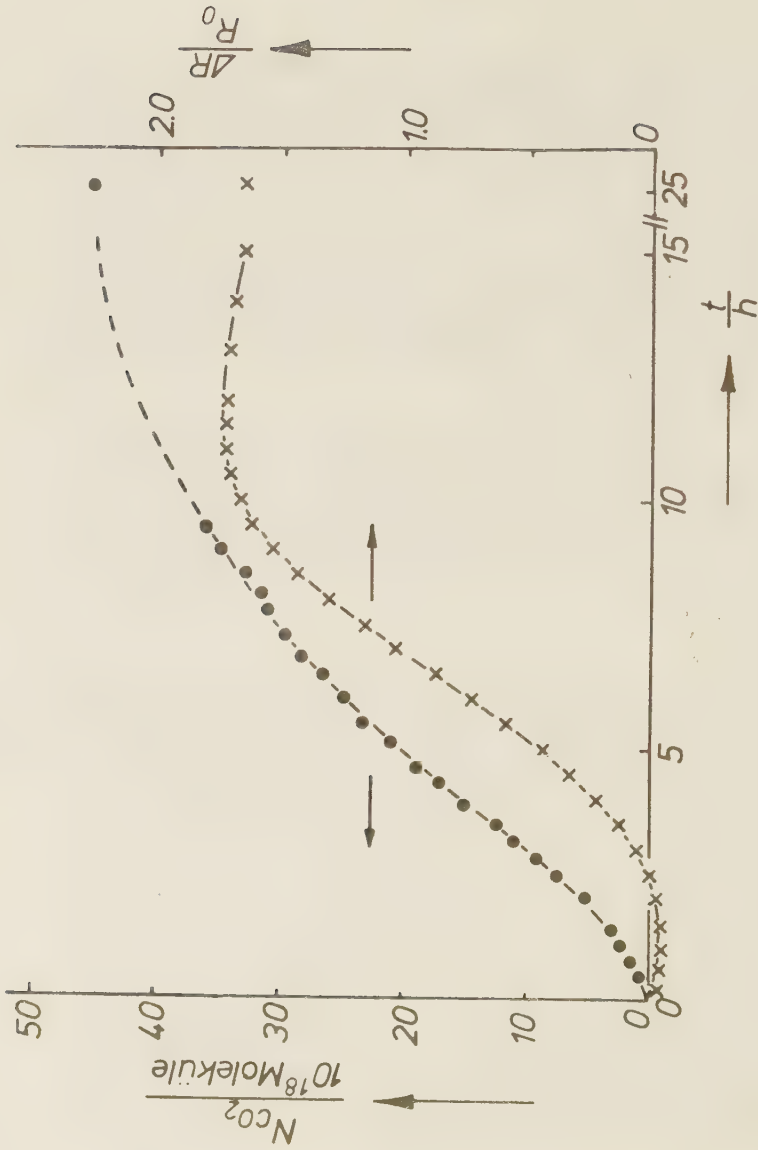


Abb. 4.15: CO₂-Bildung und Widerstandsänderung bei der Einwirkung von 6,5 mbar CO auf einen partiell oxidierten Eisenfilm ($T = 573 \text{ K}$).

aktiviertem CO ermöglicht. Dies schafft weitere freie Oberflächenplätze, wodurch die dissoziative CO-Adsorption begünstigt wird. Der dabei anfallende Kohlenstoff wird vom Metall aufgenommen und bewirkt eine Zunahme des Widerstandes. Gleichzeitig könnte die einsetzende Kohlenstoffabscheidung die Bildung erster Carbidkeime einleiten, welche wiederum den auch am reinen Metall beobachteten autokatalytischen Effekt bewirken, indem sie die CO-Dissoziationsrate erhöhen.

Die gemessene Widerstandsänderung ist dann der beobachtbare Nettoeffekt und zu jedem Zeitpunkt zusammengesetzt aus einem negativen, durch Reduktion verursachten Anteil und einem positiven Beitrag, der überwiegend durch Carburierung des Metalls zustande kommt. Konsequenterweise durchläuft der Filmwiderstand ein Minimum, das nach 75 min beobachtet wird, anschließend überwiegt der letztgenannte Effekt deutlich. 11,5 h nach der CO-Zugabe erreicht der Filmwiderstand ein Maximum und sinkt in den folgenden 10 h um weitere 8 Ω auf den Endwert von 306 Ω ab. Der zuletzt beschriebene Effekt zeigt deutlich, daß auch noch nach vollständig erfolgter Carburierung des Films eine langsame Reduktion des anoxidierten Metalls erfolgt. Dieser, eine Widerstandsabnahme verursachende Vorgang, läuft demnach während der gesamten Meßzeit ab und führt dazu, daß die effektiv gemessene, relative Widerstandserhöhung mit 173 % (bezogen auf den Widerstand des anoxidierten Filmes) niedriger ausfällt, als im reinen System Fe/CO unter gleichen Bedingungen zu erwarten gewesen wäre. Beim Abkühlen des Films nach erfolgter, vollständiger Umsetzung beobachtet man erneut einen positiven Widerstands-Temperatur-Koeffizienten.

Mit der aus den Widerstandsänderungen abgeleiteten Interpretation der Vorgänge läßt sich die CO₂-Bildung leicht diskutieren. Sie erfolgt wiederum wie in den Gl. <4.5> und <4.6> beschrieben, wobei für die Oberflächenspezies O_{ad} zu jedem Zeitpunkt zwei Precursor zur Verfügung stehen. Sie kann der CO-Dissoziation nach Gl. <4.4> entstammen, aber auch von der zugegebenen O₂-Menge herrühren und

nach erfolgter Oberflächenreduktion im weiteren Verlauf der Reaktion aus dem Metallvolumen an die Oberfläche zurückdiffundiert sein.

Am Ende der Reaktion sind $46 \cdot 10^{18}$ Moleküle CO_2 gebildet, also ca. $18 \cdot 10^{18}$ Moleküle mehr, als aus der Kohlenstoffaufnahmefähigkeit des 16 nm dicken Filmes (vgl. Abb. 4.9) zu erwarten wären. Vergleicht man diesen Wert mit der zugegebenen O_2 -Menge, so muß geschlossen werden, daß eine weitgehende Reduktion des anoxidierten Katalysators stattgefunden hat.

Nimmt man auf Grund der anfangs beobachteten Widerstandsabnahme an, daß die CO-Oxidation nach einem Eley-Rideal-Mechanismus (Gl. <4.6>) erfolgt und daß weiterhin der zugegebene Sauerstoff keinen Einfluß auf die CO-Adsorption und -Dissoziation ausübt, so sollte man wegen der zu jedem Zeitpunkt größeren Konzentration an O_{ad} auch eine erhöhte CO_2 -Bildungsrate als am reinen Metall erwarten. Vergleicht man jedoch die in den Abb. 4.2 und 4.15 dargestellten Kinetiken, so ist deutlich zu erkennen, daß die CO_2 -Bildung zu jedem Zeitpunkt am reinen Metall wesentlich schneller erfolgt als am partiell oxidierten Katalysator. Dies gilt sowohl für den konkaven Anfangsbereich als auch für den annähernd linearen Teil der Kurve. Aus den Steigungen der letztgenannten Abschnitte lassen sich folgende CO_2 -Bildungsraten ermitteln:

$$\text{am reinen Metall: } \left(\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} \right)_{\text{max}} = 17,0 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{am anoxidierten Metall: } \left(\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} \right)_{\text{max}} = 5,2 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle} \cdot \text{h}^{-1}$$

Am reinen Film ist demnach die maximale Bildungsrate gut dreimal größer als am Oxid. Aus der pro Zeiteinheit erfolgenden Widerstandsänderung sollte ein analoger Vergleich der maximalen CO-Dissoziationsraten möglich sein. Hierzu sind in Abb. 4.16 nochmals die bei der Reaktion am reinen Metall, am mit $9,75 \cdot 10^{18}$ Molekülen O_2 anoxidierten Film und jene bei CO_2 -Gegenwart (vgl. Kap. 4.3) gemessenen Widerstandsänderungen zusammengestellt. Folgende Werte können für die bei

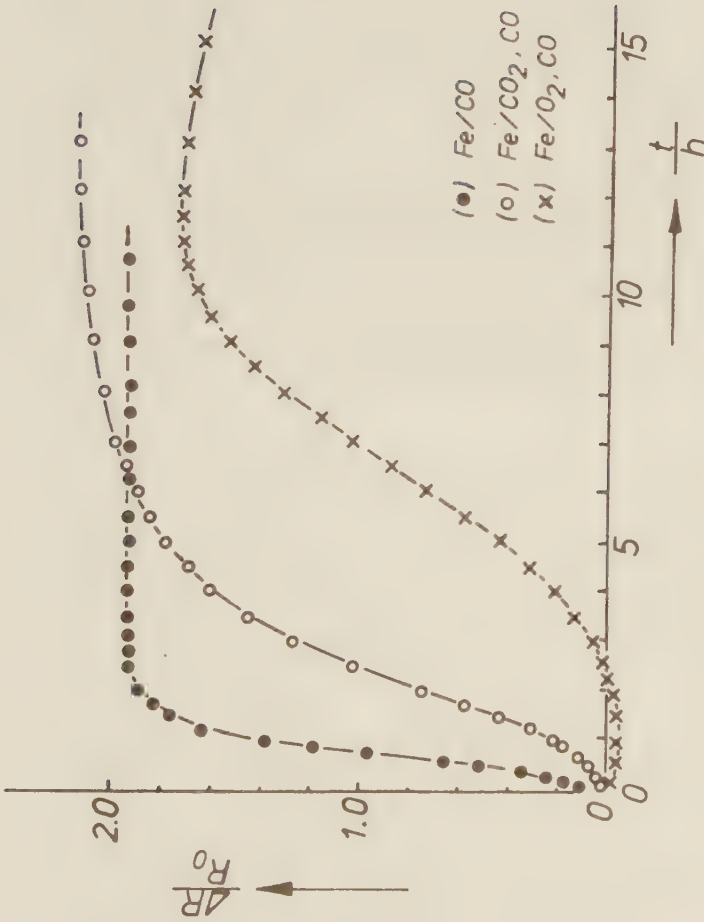


Abb. 4.16: Relative Widerstandsänderungen bei der Boudouard-Reaktion am reinen Metall ($p_{CO} = 6,75$ mbar), am partiell oxidierten Film ($p_{CO} = 6,5$ mbar) und bei CO₂-Gegenwart ($p_{CO} = 6,0$ mbar). $T = 573$ K in allen Experimenten.

gleicher Temperatur und nahezu gleichem CO-Druck abgelaufenen Experimente entnommen werden:

System	$\left(\frac{\Delta R}{R_o}\right)_{t=0}$	$\left(\frac{d(\Delta R/R_o)}{dt}\right)_{\max.}$
Fe/CO	0,045	1,70 h ⁻¹
Fe/CO ₂ , CO	< 0,014	0,56 h ⁻¹
Fe/O ₂ , CO	< 0	0,28 h ⁻¹

Die geringste Widerstandsänderung pro Zeiteinheit findet sich am anoxidierten Film. Da hier die gemessene Widerstandsänderung als Überlagerung zweier gegensinniger Effekte aufgefaßt werden muß, kann sie nicht als direktes Maß für die maximale Dissoziationsrate herangezogen werden. Für die Gesamtwiderstandsänderung in diesem Experiment muß zu jedem Zeitpunkt angesetzt werden:

$$\left(\frac{\Delta R}{R_o}\right)_{\text{Gesamt}} = \left(\frac{\Delta R}{R_o}\right)_{\text{CO-Dissoziation}} + \left(\frac{\Delta R}{R_o}\right)_{\text{Reduktion}} \quad <4.17>$$

Der erste Summand der Gl. <4.17> ist positiv, der zweite negativ. Die Sauerstoffkonzentration in und auf dem Film ist zu Beginn der Reaktion am größten und nimmt im Laufe der Umsetzung kontinuierlich ab. Das gleiche gilt für die Reduktionsgeschwindigkeit, wie sich in den negativen Steigungen der Widerstandsänderung zu Beginn (-0,06 h⁻¹) und am Ende (-0,03 h⁻¹) zeigt. Damit muß der Beitrag des zweiten Terms zur Gesamtänderung pro Zeiteinheit im Bereich maximaler Rate kleiner sein als zu Beginn und größer als gegen Ende des Versuchs. Er muß zwischen -0,06 h⁻¹ und -0,03 h⁻¹ liegen. Mit diesen beiden Grenzwerten und dem in obiger Tabelle genannten Gesamteffekt kann die nur auf CO-Dissoziation zurückzuführende Änderung pro Zeiteinheit abgeschätzt werden. Es zeigt sich, daß sie am anoxidierten Film niedriger ausfällt als nach CO₂-Präadsorption und deutlich kleiner ist als die am reinen Metall gemessene. Dies steht ganz im Einklang mit den am reinen und am anoxidierten Katalysator ermit-

telten maximalen CO_2 -Bildungsraten, die den gleichen Trend aufweisen.

Weiter sieht man, daß CO_2 -Gegenwart die maximale CO-Dissoziationsrate ebenfalls stark herabsetzt. In Kap. 4.3 war versucht worden, dies auf eine geringfügige dissoziative CO_2 -Präadsorption zurückzuführen. Die Tatsache, daß hier die CO-Dissoziation noch schneller abläuft als am stärker anoxidierten Film, sollte diese Interpretation unterstützen.

Der oben angestellte Vergleich macht deutlich, daß adsorbierter Sauerstoff oder eine oberflächennahe Grenzschicht aus Metall und Oxid nicht für den im System Fe/CO beobachteten autokatalytischen Effekt verantwortlich gemacht werden können. Das Experiment zeigt, daß Oxidschichten an der Oberfläche zunächst reduziert werden und daß präadsorbierter Sauerstoff das Ausmaß der CO-Adsorption und / oder der -Dissoziation drastisch senkt. Beide Ergebnisse werden in der Literatur bestätigt.

Mit der CO-Adsorption an mit unterschiedlichen Sauerstoffmengen vorbelegtem Eisen beschäftigten sich bereits Benziger und Madix /48/, Dwyer et al. /103/ sowie Alshorachi /104/. Übereinstimmend /103, 104/ wird die nahezu vollständige Blockierung der CO-Adsorption beobachtet, wenn die Adsorbensoberfläche bei Raumtemperatur mit einer Monolage Sauerstoff bedeckt ist. An einem Fe(100)/p(1x1)-O- Substrat liegt der Haftkoeffizient für CO selbst bei 150 K nur bei etwa 10^{-2} , beim Erwärmen über Raumtemperatur erfolgt keine Dissoziation, sondern Desorption /48/. Durch Erhitzen in reinem Sauerstoff bei 700 K führen Dwyer et al. /103/ einen Fe(100)-Einkristall in polykristallines Oxid über. Aus dem Desorptionsspektrum entnehmen sie, daß bei 300 K an dieser Oberfläche nur 30% jener CO-Menge gebunden wird, welche auf dem reinen Metall adsorbiert werden kann. Das Desorptionsspektrum besteht aus einem einzigen Peak bei 400 - 420 K, weder Dissoziation noch CO_2 -Bildung werden beobachtet. Die Autoren nehmen an, daß CO-Adsorption nur an Sauerstofffehlstellen des Oxids erfolgen kann.

Über die Reaktion von CO an diversen Eisenoxiden bei höheren Temperaturen liegen die Arbeiten von Taylor /80/, Walker /81/, Berry /82/ und Juliard /85/ vor. Gemeinsam ist allen Ergebnissen, daß durch die CO-Einwirkung das Oxid im Laufe der Umsetzung vollständig reduziert wird. Walker /81/, der seine Untersuchungen bei 823 K und 1 bar CO an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ausführt, stellt zunächst einen Gewichtsverlust des Katalysators, anschließend eine Gewichtszunahme auf Grund der Kohlenstoffabscheidung fest. Im Minimum liegen bereits Fe_2C , Fe_3C und Fe neben FeO und Graphit vor. Wie Taylor /80/ und Berry /82/ beobachtet auch er vollständige Carburierung des Metalles im Endstadium der Reaktion. Alle Autoren sind der Meinung, daß die CO-Dissoziation erst einsetzt, wenn an der Oberfläche metallisches Eisen vorliegt. Während Berry /82/ eine schnellere Dissoziations- als Reduktionsrate findet, stellt Walker /81/ das Gegenteil fest.

Die Zusammenstellung zeigt die sehr gute Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit den sowohl in UHV-Experimenten /48, 103, 104/ als auch unter technischen Bedingungen /80-82, 85/ gewonnenen Daten auf. Die bei Sauerstoffgegenwart gefundene wesentlich langsamere CO_2 -Bildung kann mit dem niedrigeren CO-Haftkoeffizienten und der geringeren CO-Dissoziationsstendenz des Moleküls eine sinnvolle Erklärung finden. Für die Boudouard-Reaktion am reinen Metall muß geschlossen werden, daß dort die stationäre O_{ad} -Konzentration sehr gering sein muß. Dies ist nur möglich, wenn alle auf die CO-Dissoziation folgenden Prozesse schneller ablaufen als dieser Schritt. Diese Aussage unterstreicht nochmals die bereits früher gemachte Annahme, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der CO-Adsorption oder -Dissoziation zu suchen ist oder ein Prozeß im Festkörper sein muß, der die CO-Dissoziationsgeschwindigkeit beeinflußt.

Die erhoffte Aussage, ob die CO_2 -Bildung im beschriebenen System über einen Langmuir-Hinshelwood- oder Eley-Rideal-Mechanismus erfolgt, kann dem Experiment zunächst nicht entnommen werden. Zwar bietet sich hierzu der Anfangsbereich der gemessenen Widerstandsänderung an, doch sind genauere Kenntnisse der Beiträge der einzelnen Spezies zur Wi-

derstandsänderung nötig. Sollte sich zeigen, daß an einem vollständig carburierten Film CO nicht mehr adsorbiert wird, so müßte die im System Fe/O_2 , CO am Ende noch beobachtete CO_2 -Bildung einem Eley-Rideal-Prozeß entstammen.

4.5 Umsetzungen an carburierten Filmen

Die im Kap. 4.4 beschriebenen Experimente haben gezeigt, daß Sauerstoff weder für die Beschleunigung der Reaktion noch für die Desaktivierung des Katalysators verantwortlich gemacht werden kann. Entsprechende Untersuchungen müssen nun an Eisenfilmen vorgenommen werden, die mit unterschiedlichen Kohlenstoffmengen vorcaruriert sind.

Um Effekte zweifelsfrei zuordnen zu können, empfiehlt sich eine möglichst sauerstofffreie Carburierung der Filme. Hierzu eignet sich besonders die thermische Zersetzung von kurzkettigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen /105/. Der dabei entstehende Wasserstoff ist bei 573 K leicht abpumpbar, wie das Desorptionsspektrum /61/ zeigt.

Brenk /58/ konnte beim Erhitzen eines Eisenfilms in einer Ethylenatmosphäre auf 550 K eine starke Zunahme der C_{1s} -XPS-Intensität beobachten. Dieser Effekt wird dem Zerfall des Kohlenwasserstoffs zugeordnet. Deshalb werden zunächst Carburierungsversuche mit Ethylen vorgenommen.

4.5.1 Carburierung der Eisenfilme durch Kohlenwasserstoffzersetzung

Die bereits geäußerte Annahme, daß die bei der Reaktion von CO an Fe registrierten Widerstandsänderungen überwiegend auf die Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen sind, kann nun direkt experimentell überprüft werden. Dazu werden bei 573 K überschüssige Mengen Ethylen bzw. Acetylen zur thermischen Zersetzung angeboten. Die in drei verschiedenen Experimenten gemessenen relativen Widerstandsänderungen sind in Abb. 4.17 wiedergegeben. Der Abszissenmaßstab ist im Vergleich zu den Fe/CO -Messungen um den Faktor 10 gedehnt. Der Graphik ist zu entnehmen, daß die anfängliche Zerfallsrate offensichtlich

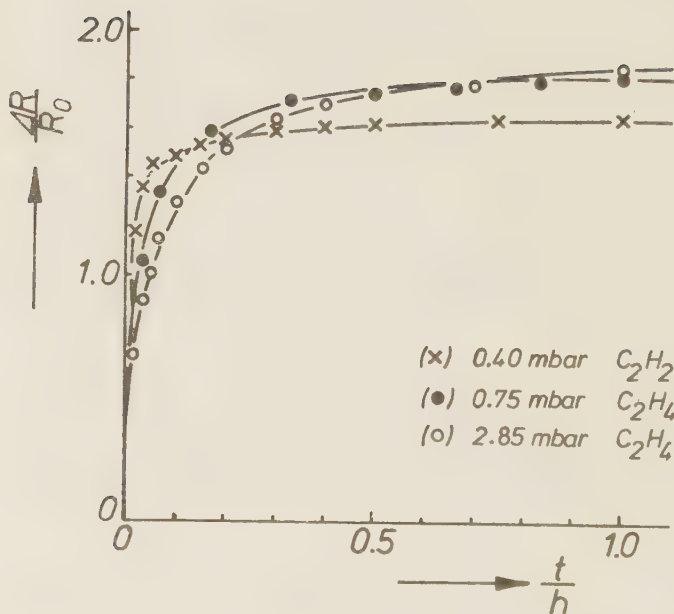


Abb. 4.17: Relative Widerstandsänderungen bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an Eisenfilmen bei 573 K.

(x) $d = 13,1$ nm

(●) $d = 8,4$ nm

(o) $d = 13,3$ nm

mit steigendem Kohlenwasserstoffdruck sinkt und anscheinend auch von der chemischen Natur der Spezies abhängt. Wie nach dem in der Literatur postulierten /105/ Zerfallsmechanismus zu erwarten, zerfällt Acetylen rascher als Ethylen. In jedem dieser Experimente erfolgt die Widerstandsänderung deutlich schneller als beim Kohlenmonoxidzerfall. Dies ist ein experimenteller Beweis dafür, daß im System Fe/CO die Diffusion des Kohlenstoffs in das Metall nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Im Gegensatz zur Reaktion von CO am Eisen bleibt die maximale Widerstandsänderung in allen drei Experimenten unter 200 %.

Mit der thermischen Zersetzung von Propylen an ein- und polykristallinem Eisen beschäftigten sich Cooper und Trimm /107/, über den Zerfall von Acetylen an Nickel berichten Bernardo und Lobo /108/. In der Arbeit von Trimm findet sich eine ausführliche Zusammenstellung aller denkbaren Reaktionen zwischen Eisen und Kohlenstoff, wobei auch Diffusion, Segregation, Carbidbildung und andere Vorgänge im Festkörper berücksichtigt werden. Soweit diese bekannt sind, werden für die einzelnen Teilschritte im Temperaturbereich 673 - 973 K Bildungs- und Aktivierungsenergien angegeben bzw. abgeschätzt. In beiden Arbeiten zeigt sich, daß es sich um einen komplizierten, unvollständig aufgeklärten Reaktionsablauf handelt, bei dem ebenfalls Carbidkeimen die Rolle besonders aktiver Zentren zugesprochen wird.

Da sich die Kohlenwasserstoffe auch leicht an der Kathode des Massensfilters zersetzen, muß eine quantitative Analyse der am Film zerfallenen Menge unterbleiben. In allen Experimenten können auch nach langer Einwirkungszeit noch erhebliche Mengen unzersetzter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase identifiziert werden. Dies muß als Hinweis für die begrenzte Aufnahmekapazität der Filme für Kohlenstoff und für eine starke Desaktivierung der Oberfläche gedeutet werden. Andererseits wird durch den unvollständigen Zerfall verdeutlicht, daß die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe kein thermischer sondern ein durch Eisen katalysierter Prozeß ist.

4.5.2 Reaktion von CO an teilweise carburierten Filmen

Bei der CO_2 -Bildung in den Boudouard-Reaktionen erfolgt der Übergang des gekrümmten Kurvenabschnittes in den annähernd linearen Bereich, wenn sich $4 - 7 \cdot 10^{18}$ Moleküle CO_2 gebildet haben. Gleich groß muß die abgeschiedene Kohlenstoffmenge sein. Um die autokatalytische Wirkung des Kohlenstoffs zu überprüfen, werden zunächst $4,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle C_2H_4 bei 573 K zur Reaktion angeboten. Die Zersetzung läßt sich in der momentan einsetzenden und schnell verlaufenden Widerstandserhöhung direkt verfolgen. Bereits nach wenigen Minuten ist die gesamte Widerstandsänderung (15,9 Ω bzw. 46,6 %) erfolgt, Ethylen ist dann in der Gasphase nicht mehr nachweisbar.

Abb. 4.18 veranschaulicht, daß bei der folgenden CO-Zugabe (5,8 mbar) sowohl der Filmwiderstand als auch die gebildete CO_2 -Menge sofort linear mit der Zeit anwachsen und nach etwa 1,5 h konstante Werte annehmen. Der gefundene Verlauf ist nahezu identisch mit jenem nach Abscheidung äquivalenter Mengen C im System Fe/CO. Ein quantitativer Vergleich der Widerstandsänderungen in diesem Experiment und bei der CO-Dissoziation am reinen Film verdeutlicht dies. Nach dem Abklingen der durch die CO-Adsorption hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderung verläuft die Widerstandszunahme am vorcarurierten Film linear mit der Zeit und mit einer Rate von $0,95 \Omega \cdot \text{min}^{-1}$. Ermittelt man die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung im System Fe/CO zum Zeitpunkt gleichen Carburierungsgrades (vgl. Abb. 4.3 und 4.4), so ergibt sich ein Wert von $0,92 \Omega \cdot \text{min}^{-1}$. Auch die CO_2 -Bildungsrate liegt - nach einer wesentlich kürzeren Induktionsperiode - gleich bei einem Wert von $10,4 \cdot 10^{18}$ Moleküle $\cdot \text{h}^{-1}$ und damit nur 10 % niedriger als im Vergleichsexperiment, wenn man gleichen Carburierungsgrad und gleichen CO-Druck zu Grunde legt.

Mit der in Kap. 4.2.2 beschriebenen Extrapolationsmethode kann die nur durch CO-Adsorption hervorgerufene Widerstandsänderung abgeschätzt werden. Sie beläuft sich wie am reinen Metall auf 2,3 Ω , obwohl der CO-Druck nur 5,8 anstatt 6,75 mbar beträgt. Die relative, auf den Widerstand der reinen Filme vor der Carburierung bezogene

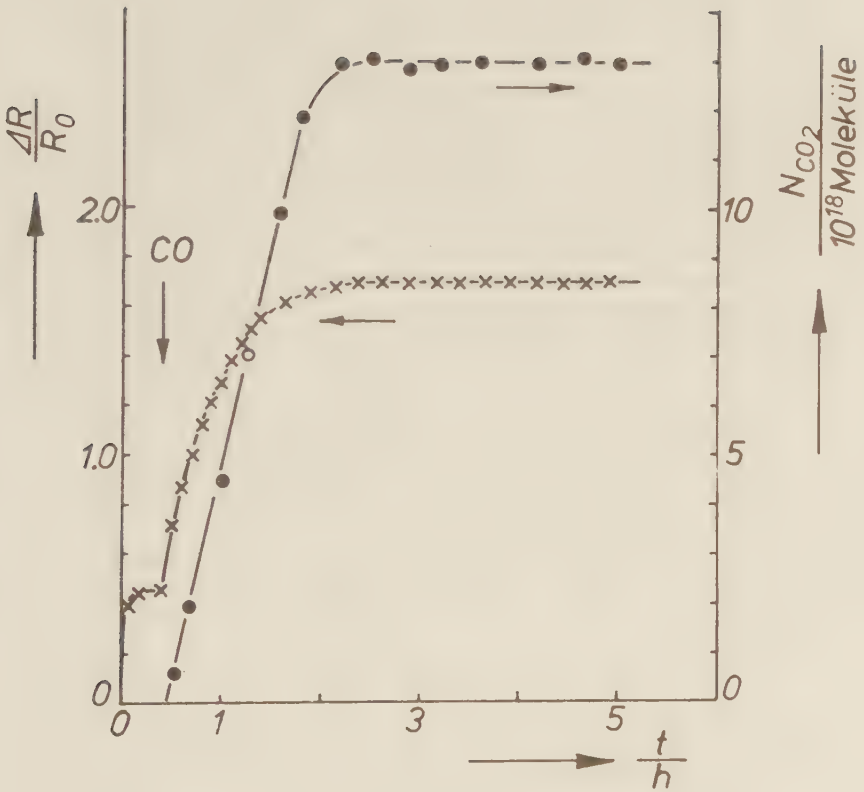


Abb. 4.18: Widerstandsänderung und CO_2 -Bildung bei der Einwirkung von $4,5 \cdot 10^{18}$ Molekülen C_2H_4 bzw. 5,8 mbar Kohlenmonoxid ($T = 573 \text{ K}$).

Änderung fällt sogar um 0,8 % höher aus als im Vergleichsexperiment. Bisher finden sich in der Literatur keine Aussagen über das Ausmaß der Widerstandsänderung bei der CO-Adsorption an vorcarburiierten Metallen. Beim Vergleich der in dieser Arbeit an reinen und an teilcarburiierten Eisenfilmen gemessenen Effekte muß bedacht werden, daß das Adsorptiv zwei unterschiedliche Oberflächen vorfindet. Dies kann bei gleicher Adsorbatbindung zu unterschiedlichen Effekten in der Widerstandsänderung führen. Nimmt man andererseits an, daß eventuelle Unterschiede in den Widerstandsänderungen hauptsächlich auf einen sich ändernden Bedeckungsgrad zurückzuführen sind, dann müßte man schließen, daß am teilcarburiierten Film trotz des niedrigeren CO-Druckes mit etwa der gleichen CO-Belegung zu rechnen ist wie im Vergleichsexperiment. Eine andere Interpretationsmöglichkeit bestünde in der Annahme, daß bereits im Moment nach der Gaszugabe der Anteil des dissoziativ gebundenen CO am teilcarburiierten Film größer ist als am reinen Metall. Diese Annahme würde die sofort mit hoher Rate einsetzende CO_2 -Bildung und Widerstandsänderung erklären. Zu einer ersten Orientierung über das Ausmaß der Belegung an vorcarburiierten Oberflächen kann die Arbeit von Benziger und Madix /48/ herangezogen werden, die allerdings bei 150 K und niedrigem CO-Druck durchgeführt wurde. Sie finden am $\text{Fe}(100)\text{-c-(2x2)-C}$ -Substrat mit 0,2 einen ähnlichen Haftkoeffizienten wie am reinen Metall. Madix faßt in einem Übersichtsartikel /106/ weitere Arbeiten zusammen, in denen gezeigt wird, daß an mit "carbidge" Kohlenstoff vorbelegten Ni-, Mo- und W-Einkristallen die gleiche CO-Menge wie am reinen Metall adsorbiert werden kann.

Die wichtigste Erkenntnis dieses Experimentes ist, daß am teilcarburiierten Film sofort eine wesentlich schnellere CO_2 -Bildung und CO-Dissoziation als anfänglich am reinen Metall erfolgt. Weiter wird gefunden, daß die hier gemessenen Raten von nahezu gleicher Größe wie im System Fe/CO nach der Abscheidung äquivalenter C-Mengen sind. Dies zeigt, daß für den autokatalytischen Effekt in der Boudouard-Reaktion ausschließlich die Kohlenstoffabscheidung verantwortlich zu machen ist. Vergleicht man die Geschwindigkeiten der

Widerstandsänderungen zu Beginn der Umsetzungen am reinen und am teilcarburierten Film miteinander und bedenkt, daß sie durch die C-Abscheidung verursacht werden, so erkennt man, daß am durch Vorcarburierung aktivierten Katalysator pro Zeiteinheit wesentlich mehr CO dissoziiert. Demnach sollte der Dissoziationsschritt in der Boudouard-Reaktion der langsamste und zumindest der scheinbar geschwindigkeitsbestimmende Teilprozeß sein. Die am vorcarburierten Film ebenfalls gefundene, sofort schneller erfolgende CO₂-Bildung (wieder verglichen mit den anfänglichen Werten am reinen Metall) ist dann die Konsequenz dieser Entwicklung, da nach Kap. 4.4 die stationäre O_{ad}-Bedeckung in der Boudouard-Reaktion zu jedem Zeitpunkt sehr niedrig sein muß. Zusätzlich war ja auch im Kap. 4.3 geschlossen worden, daß die stationäre CO₂ - Belegung in den Experimenten ebenfalls sehr gering sein muß und daß man annehmen kann, daß jedes gebildete CO₂-Molekül sofort nach seiner Entstehung in die Gasphase desorbiert.

In Zusammenhang mit der im Kap. 4.2.3 aufgestellten These kann versucht werden, das erhaltene Ergebnis zu deuten. Die Kohlenwasserstoffzersetzung könnte zur Bildung von Carbidkristalliten im oberflächennahen Bereich geführt haben. An diesen oder an den Phasengrenzen Metall / Carbid sollte dann die CO-Dissoziation wesentlich schneller als am reinen Metall ablaufen.

Analoge Experimente wie das geschilderte werden in der Literatur von zwei verschiedenen Autorengruppen beschrieben. Walker et al. /81/ nehmen die Präcarburierung eines Eisenkatalysators bei 632 K mit CO vor, bis dieser teilweise als Fe₂C bzw. Fe₃C vorliegt. Die anschließende bei 850 K erfolgende CO-Zersetzung läuft erst nach einer Induktionsperiode und dann wieder mit zeitlich zunehmender Rate ab. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem der vorliegenden Arbeit und zu den Aussagen von Niemandsverdriet et al. /91/. Letztere behandeln bei 513 K ihre Katalysatoren für 2,5 h mit He/CO- und mit He/C₂H₄-Gemischen vor. Die anschließende Kohlenwasserstoffsynthese aus CO/H₂ setzt bei gleicher Temperatur in beiden Fällen sofort mit

maximaler Rate ein. Diese liegt jedoch etwa 20 % niedriger als das am unbehandelten Katalysator nach 3-4 stündiger Reaktion auftretende Maximum. Eine mögliche Erklärung für ihr abweichendes Ergebnis liefern Walker und Mitarbeiter /81/ selbst. Sie berichten, daß während des Aufheizens ihres Katalysators eine Umwandlung des zunächst gebildeten $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$ in $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ nach Gl. <4.18> erfolgt sein dürfte.



Letzteres zersetzt sich bei 850 K bereits langsam in die Elemente, wie die Autoren bei einer später vorgenommenen Röntgenanalyse feststellen mußten.

In dem beschriebenen Experiment werden insgesamt $22 \cdot 10^{18}$ Atome C (aus C_2H_4 und CO) vom 14 nm dicken Film aufgenommen. Die Bildung der gleichen Anzahl Moleküle CO_2 wäre nach Kap. 4.2.3 im System Fe/CO erwartet worden. Dies läßt einen direkten Zusammenhang zwischen Filmdicke und maximaler Aufnahmefähigkeit an Kohlenstoff, unabhängig von dessen Herkunft, vermuten. Andererseits erkennt man in Abb. 4.18, daß das relative Ausmaß der durch die Kohlenstoffaufnahme verursachten Widerstandsänderung von dessen Herkunft abzuhängen scheint. Während die $9 \cdot 10^{18}$ aus dem Ethylenzerfall resultierenden C-Atome eine Änderung von 45 % hervorrufen, bewirken $13 \cdot 10^{18}$ Atome C aus CO eine Zunahme um 130 %. Andererseits ist im System Fe/C bekannt /118/, daß der Widerstand mit zunehmender Menge gelösten Kohlenstoffs stärker als linear mit dem C-Gehalt anwächst. Dies gilt bis zu einem Gehalt von 25 At.-% C, also bis zur Ausbildung der stabilsten Carbidgephase, dem $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$. Abb. 4.18 kann man jedoch entnehmen, daß ein solcher Zusammenhang für den aus CO entstandenen Kohlenstoff offensichtlich nicht über die gesamte Reaktionszeit gilt, denn die zweite Hälfte der $13 \cdot 10^{18}$ insgesamt aus CO abgeschiedenen C-Atome verursacht eine wesentlich geringere Widerstandsänderung als die erste Hälfte. Man könnte diese Beobachtung so deuten, daß der am Ende der Reaktion anfallende Kohlenstoff verstärkt als "Graphit" an der Oberfläche abgeschieden wird, während er anfangs mit noch vorhandenem

Metall zu Carbid reagiert und deswegen einen höheren Beitrag zur Widerstandsänderung leistet. Eine mögliche Verwendung der Widerstandsregistrierung zur Erkennung verschiedener, im und auf dem Festkörper ablaufender Reaktionen muß jedoch erst in zukünftigen Experimenten überprüft und durch zusätzliche analytische Methoden abgesichert werden.

4.5.3 Reaktionen an vollständig carburierten Filmen

4.5.3.1 Verhalten von Kohlenmonoxid an vollständig carburierten Filmen

Die Zugabe von 5,75 mbar CO bei 573 K zu einem bereits vollständig carburierten Film nach Abpumpen der restlichen Gasphase bestätigt erneut, daß vollständige Carburierung eine starke Herabsetzung der katalytischen Aktivität bewirkt. Im Moment der CO-Zugabe ist eine Widerstandszunahme von bestenfalls 0,05 Ω festzustellen, also weniger als 1/40 des Wertes am reinen und am teilcarurierten Film. Demnach müßte jetzt entweder wesentlich weniger CO adsorbiert werden oder, falls doch die gleiche Menge sorbiert wird, so müßte das Gas schwächer als am reinen Film gebunden sein. Eine dritte Möglichkeit bestünde darin, daß die Vollcarburierung des Films bei gleichem CO-Bedeckungsgrad nur die Größe der Leitfähigkeitsänderung bei der Adsorption beeinflußt. Die unterschiedlichen ΔR -Werte im Moment der CO-Zugabe unter sonst gleichen Bedingungen lassen zumindest auf eine starke Änderung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche nach vollständiger Carburierung schließen. Entsprechend niedrig bleibt auch der beobachtbare CO-Umsatz. Nach 18 Reaktionsstunden sind $1,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle CO_2 gebildet, der Filmwiderstand ist mittlerweile um 2,4 Ω gestiegen.

Die geschilderten Beobachtungen sollen wieder mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden. In UHV-Experimenten, die bei wesentlich niedrigeren CO-Drücken und tieferen Temperaturen erfolgten, wurde das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid an mit Kohlenstoff vorbelegten Metallen untersucht. Obwohl nur Bruchteile einer Kohlenstoffmonoschicht präadsorbiert werden, versuchen die Autoren,

aus der thermischen Behandlung und der Linienform von Augerspektren zwischen carbidischen und graphitischen Spezies zu unterscheiden. Während an ersteren im Falle der Metalle Fe, Ni, Mo, W und Co /48, 106, 109-111/ eine kaum beeinträchtigte CO-Belugung gemessen wird, scheint die Umwandlung zu "Graphit" zumindest am Ni /109, 110/ auch die adsorbierte Menge zu beeinflussen.

Auf Grund der oben beschriebenen Experimente muß geschlossen werden, daß der in der Reaktion anfallende Kohlenstoff bifunktionell wirkt. Zu Beginn der Reaktion ist er für die Reaktionsbeschleunigung mitverantwortlich, im späteren Verlauf zeigt er desaktivierenden Charakter, in dem er den CO-Bedeckungsgrad und/oder die Dissoziationsrate drastisch reduziert. Vermutlich dürfte das Letztgenannte auch die Ursache dafür sein, daß die an unterschiedlich dicken Filmen gebildete CO_2 -Menge nicht linear mit deren Dicke zunimmt.

Zu entsprechenden Einsichten kommen auch Autoren, die im gleichen Temperaturbereich aber bei höheren Drücken die Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H_2 an polykristallinem Eisen untersuchen. Somorjai /94/ entnimmt seinen Auger-Spektren, daß der Katalysator in seinem aktivsten Zustand mit einer Monolage Kohlenstoff bedeckt ist. Bonzel /97/ vergleicht die Augersignallinienform seiner aktiven Oberflächenspezies mit jener von diversen Kohlenstoffmodifikationen und findet Übereinstimmung mit der Linienform von offensichtlich atomar vorliegendem "carbidischem" Kohlenstoff. Mit zunehmender Reaktionsdauer erhöht sich die Konzentration des abgeschiedenen Kohlenstoffs in diesen Experimenten, die Umsatzgeschwindigkeiten sinken. Bonzel /97/ ordnet die jetzt auftretende Auger-Signalförm einer "graphitartigen" Modifikation zu, in der die Kohlenstoffatome untereinander gebunden sein dürften. Ihre Bildungsrate steigt mit zunehmender Temperatur, mit der Reaktionszeit und wachsendem Verhältnis $p_{\text{CO}} : p_{\text{H}_2}$. Somorjai /94/ veröffentlicht in zeitlichem Abstand aufgenommene Auger-Spektren, in denen nach vierstündiger Reaktion die Eisensignale nicht mehr auszumachen sind und nur noch Kohlenstoff zu erkennen ist. Daraus schätzt er für die Oberflächen-

kohlenstoffsicht eine Dicke von mindestens 2 nm /112/ ab.

Ob auch in den eigenen Experimenten die Oberfläche derart mit Kohlenstoff bedeckt ist, kann zu diesem Zeitpunkt nicht ausgesagt werden. Gesichert ist jedoch, daß der Kohlenstoff auch in der Boudouard-Reaktion in zweifacher Weise die Aktivität des Katalysators beeinflusst. Die Carburierungsversuche mit Kohlenwasserstoffen scheinen die gleichen Verhältnisse zu liefern wie der CO-Zerfall im System Fe/CO, was für die Übertragbarkeit der Ergebnisse wichtig ist. Dies zeigen für den Fall der teilcarburierten Filme sowohl die eigenen Experimente als auch jene von Niemandsverdriet /91/. Für den Fall der vollständig carburierten Filme kann neben den eigenen Untersuchungen nochmals die Arbeit von Bonzel /97/ angeführt werden. Er zeigt, daß sich an einer Eisenoberfläche jeweils die gleiche graphitische Kohlenstoffspezies bildet, wenn sie einmal 25 min bei 625 K im CO-Strom, das andere mal 20 min bei 580 K im Acetylenstrom gehalten wird. An beiden Proben war zuvor eine geringe Menge carbidischen Kohlenstoffs erzeugt worden.

4.5.3.2 Reaktion von Sauerstoff am vollständig carburierten Film

Die Zugabe von Sauerstoff zu einem vollständig carburierten Film sollte es ermöglichen, Einsichten über das Ausmaß und über die Bedeutung der Rekombination von Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff zu gewinnen.

Zur Untersuchung der letztgenannten Problemstellung werden zu dem in einer Acetylenatmosphäre von 0,40 mbar carburierten Film $10,4 \cdot 10^{18}$ Moleküle O_2 gegeben. Wie die Carburierung wird auch die Sauerstoffzugabe bei 573 K vorgenommen; die überschüssige Gasphase (C_2H_2 und H_2) wird zuvor abgepumpt.

Ähnlich wie am reinen Metall (vgl. Kap. 4.4) wird die etwa 21 Monolagen entsprechende Sauerstoffmenge schnell und quantitativ aufgenommen. Mit $1,85 \Omega \cdot s^{-1}$ fällt die Widerstandserhöhung pro Zeitein-

heit im Moment der Zugabe zwar niedriger aus als am reinen Metall ($2,6 \Omega \cdot s^{-1}$) bei vergleichbarem Sauerstoffdruck, doch ist auch hier nach 3 min bereits die gesamte Widerstandsänderung ($48,3 \Omega$) erfolgt. Zu keinem Zeitpunkt ist Sauerstoff in der Gasphase nachweisbar. Eine 5 min nach der O_2 -Zugabe einsetzende Widerstandsabnahme läßt eine langsame Folgereaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff erkennen. Nach 5 h beträgt diese Abnahme $4,9 \Omega$ und nach 17 h $7,9 \Omega$ (Abb. 4. 21). Das entsprechend langsame Anwachsen der Signale 28 und 44 im Massenspektrum zeigt, daß nicht nur die Rückreaktionen der Gleichungen <4.3> und <4.4> ablaufen,



sondern daß sich das gebildete CO z. T. weiter nach Gl. <4.5> oder <4.6> zu CO_2 umsetzt. 17 h nach der O_2 -Zugabe lassen sich CO- und CO_2 -Mengen im Monolagenbereich nachweisen, was auch mit dem Ausmaß der beobachteten Widerstandsabnahmen (Abb. 4. 21) im Einklang steht.

Dieses Experiment zeigt, daß, wie schon von Brucker und Rhodin /49/ berichtet, die Rekombination von C_{ad} und O_{ad} bereits bei 573 K ablaufen kann. Andererseits macht die hier gemessene Bildungsrate deutlich, daß diese Reaktion in der Gesamtkinetik des Systems Fe/Cu von untergeordneter Rolle ist. Wie im Kap. 4.4 herausgearbeitet wurde, dürfte die stationäre Gleichgewichtskonzentration an O_{ad} bei der Boudouard-Reaktion wesentlich geringer sein als im hier beschriebenen Experiment.

4.5.3.3 Reaktion von CO an einem partiell oxidierten, vollständig carburierten Film

Die im Kap. 4.5.3.1 beobachtete Reaktionsträgheit des CO-Moleküls an vollständig carburierten Katalysatoren kann entweder auf verminderte molekulare Adsorption oder auf eine Inhibierung der Dissoziation der Molekel zurückzuführen sein. Eine Unterscheidung

dieser beiden Möglichkeiten bietet sich an, wenn zu dem in Kap. 4.5.3.2 beschriebenen Film CO gegeben wird. Dieser Katalysator ist bereits vollständig carburiert, enthält aber auch eine mehrere Monolagen entsprechende Menge Sauerstoff. Aus der bei der O_2 -Zugabe erhaltenen, hohen und schnellen Widerstandsänderung und aus der quantitativen Aufnahme dieses Gases kann weiter geschlossen werden, daß der Sauerstoff bereits in atomarer Form vorliegt. Sollte sich bei nachfolgender CO-Zugabe CO_2 bilden, so wäre dies zumindest ein Hinweis dafür, daß die Boudouard-Reaktionen deshalb zum Erliegen kommen, weil kein atomarer Sauerstoff mehr gebildet wird. Gleichzeitig würde dies bedeuten, daß CO an einem vollständig carburierten Film nicht mehr dissoziiert. Die Frage, ob es überhaupt noch adsorbiert wird, wird im folgenden Kapitel untersucht und beantwortet.

Die Zugabe von 6,0 mbar CO zu dem vollständig carburierten, partiell oxidierten Film bei 573 K führt zu einer kurzfristigen Widerstandszunahme von $0,03 \Omega$, anschließend nimmt der Widerstand ab. Die anfangs beobachtete geringfügige Zunahme kann mit der im System Fe/O_2 , CO sofort registrierbaren Abnahme und mit der im System Fe/C , CO gemessenen Zunahme von $0,05 \Omega$ verglichen werden. Offenbar kann an den Zentren, an den zuvor Rekombination von C_{ad} und O_{ad} stattfand, CO jetzt adsorbieren. Die dadurch verursachte Widerstandszunahme wird nach wenigen Sekunden durch die mit einer Widerstandsabnahme verbundene, einsetzende "Reduktion" kompensiert. Durch die Überlagerung beider Effekte ist es nicht möglich, eine Aussage über die adsorbierte CO-Menge aus dem Widerstandsverhalten abzuleiten.

Der Verlauf der Widerstandsabnahme und jener der CO_2 -Bildung in diesem Experiment sind in Abb. 4.19 dargestellt. Die Graphik macht deutlich, daß auch an vollständig carburierten Filmen CO_2 gebildet werden kann, wenn atomarer Sauerstoff zur Verfügung steht. Sie zeigt außerdem, daß die CO_2 -Bildung ausschließlich durch Reduktion des anoxidierten Films erfolgt; eine Dissoziation des CO-Moleküls

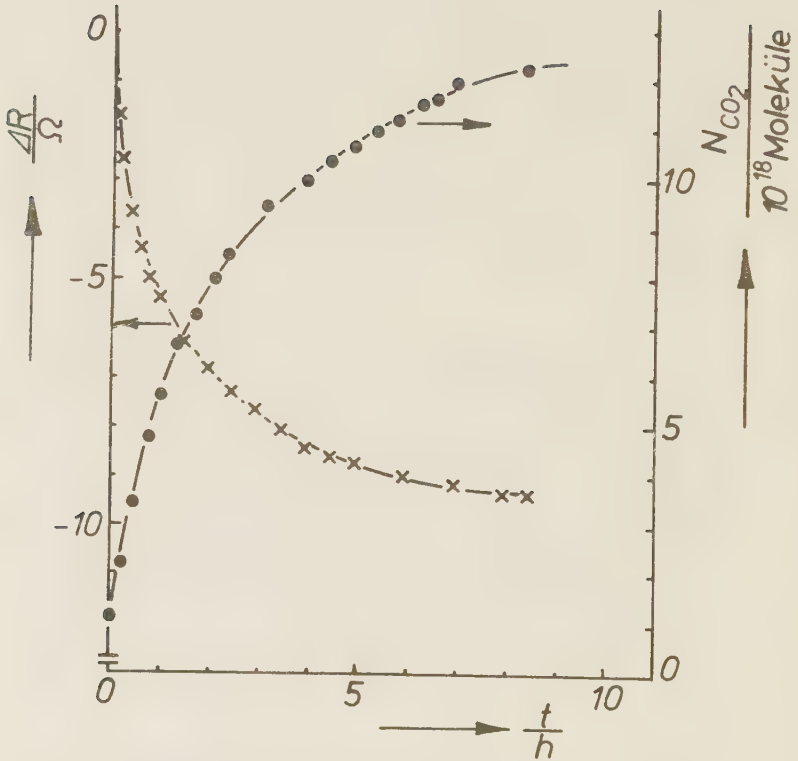


Abb. 4.19: Widerstandsänderung und CO_2 -Bildung aus CO und O_2 an einem vollständig carburierten Film bei 573 K.
(Erstzugabe $10,4 \cdot 10^{18}$ Moleküle O_2 , dann 6,0 mbar CO).

erfolgt in Übereinstimmung mit den im Kap. 4.5.3.1 berichteten Ergebnissen nicht oder nur in dem Ausmaß, in dem zuvor Kohlenstoff durch Rekombination von C_{ad} und O_{ad} (Kap. 4.5.3.2) entfernt wurde. Dies kann aus der ausschließlichen Widerstandsabnahme und aus der Zahl der gebildeten CO_2 -Moleküle geschlossen werden. Nach 10 h sind insgesamt $12,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle CO_2 entstanden. Zusammen mit der oben genannten, rekombinierten CO- und CO_2 -Menge veranschaulicht dieser Wert, daß eine nicht ganz vollständige Umsetzung der zugegebenen $20,8 \cdot 10^{18}$ Sauerstoffatome erfolgt sein dürfte.

Ein zunächst überraschendes Ergebnis wird erhalten, wenn man die Geschwindigkeiten für CO_2 -Bildung und Widerstandsabnahme vergleicht, die bei der Reduktion eines anoxidierten, kohlenstofffreien (Kap. 4.4) und des hier besprochenen anoxidierten, vollständig carburierten Filmes gemessen werden.

Die wichtigsten experimentellen Daten der beiden, bei 573 K durchgeführten Reaktionen sind tabellarisch zusammengestellt:

	nicht carburiert	vollständig carburiert
N_{O_2} / Moleküle	$9,75 \cdot 10^{18}$	$10,4 \cdot 10^{18}$
p_{CO} / mbar	6,5	6,0
$\left(\frac{dN_{CO_2}}{dt} \right)$ / Moleküle $\cdot h^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{18}$	$4,4 \cdot 10^{18}$
$\left(\frac{d\Delta R}{dt} \right)$ $\Omega \cdot min^{-1}$	- 0,13	- 0,35

An den anfänglichen Geschwindigkeiten der Widerstandsabnahme und der CO_2 -Bildung erkennt man, daß die zur CO_2 -Bildung führende Re-

duktion am carburierten Film schneller einsetzt als am kohlenstoff-freien. Die CO_2 -Bildungsraten in den ersten 90 min unterscheiden sich um den Faktor zwei. Die Geschwindigkeiten der Widerstandsabnahme wurden in den ersten zehn Reaktionsminuten ermittelt und differieren sogar etwas stärker. Hier dürfte der positive Beitrag durch CO-Dissoziation am C-freien Film noch sehr gering sein, am carburierten Film ist die CO-Dissoziation praktisch unterbunden.

Obwohl die Umsetzungen an zwei Katalysatoren mit unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit erfolgen, sollen die anfänglichen CO_2 -Bildungsraten miteinander verglichen werden. Die zugegebenen O_2 -Mengen sind in beiden Experimenten nahezu identisch und werden quantitativ vom Katalysator aufgenommen. Setzt man voraus, daß die in einem Fall zuvor erfolgte Carburierung keine bedeutende Vergrößerung der Katalysatoroberfläche bewirkte, so sollten auch die relativen Sauerstoffbedeckungen in beiden Experimenten annähernd gleich sein. Da am carburierten Film ein Teil der Oberflächenplätze noch mit Kohlenstoff bedeckt sein wird, könnte hier die Sauerstoffbedeckung sogar niedriger als im Vergleichsexperiment ausfallen.

Erfolgt die CO_2 -Bildung nach einem Eley-Rideal-Prozeß, so gilt für deren Rate:

$$\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = k \cdot \theta_0 \cdot p_{\text{CO}} \quad <4.19>$$

Weder der über dem carburierten Film leicht niedrigere CO-Druck noch die obigen Ausführungen über die Sauerstoffbelegung lassen verstehen, warum am carburierten Film die CO_2 -Bildung anfänglich schneller erfolgt.

Liegt ein Langmuir-Hinshelwood-Prozeß zu Grunde, so muß angesetzt werden:

$$\frac{dN_{CO_2}}{dt} = k \cdot \theta_{CO} \cdot \theta_O \quad (4.20)$$

In diesem Fall würde man in dem Experiment die höhere Bildungsrate erwarten, in welchem das Produkt der beiden Belegungen größer ist. Um dem experimentellen Ergebnis gerecht zu werden, muß diese Forderung am carburierten Film erfüllt sein. Die oben vorgenommene, vergleichende Abschätzung der Sauerstoffbelegungen läßt eher am kohlenstofffreien Metall die höhere θ_{ad} -Bedeckung erwarten. Das Vorliegen zweier unterschiedlicher Oberflächen erleichtert eine Aussage über die CO-Bedeckungen. Eine erniedrigte CO-Bedeckung an mit Sauerstoff vorbehandelten Eisenoberflächen wird von verschiedenen Autoren /48, 103, 104/ gefunden und wurde in dieser Arbeit schon zur Erklärung der im Vergleich zum reinen Metall langsameren CO_2 -Bildungsrate am oxidierten Film herangezogen (Kap. 4.4). Im folgenden Kapitel 4.5.3.4 werden Experimente beschrieben, aus denen auf eine hohe CO-Bedeckung an vollständig carburierten Katalysatoren geschlossen wird. Demnach könnte das Produkt der CO- und Sauerstoffbelegungen durchaus am carburierten Film größer sein als am kohlenstofffreien. Unter der Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Prozesses wäre dann die höhere CO_2 -Bildungsrate am carburierten Katalysator verständlich.

Die Dominanz des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bei der CO-Oxidation mit O_2 an Pd, Pt, Ir, Rh scheint gesichert /113/ zu sein.

4.5.3.4 Einwirkung von Sauerstoff auf vollständig carburierte, mit CO vorbelegte Filme

In diesem Kapitel werden Experimente an vollständig carburierten Filmen beschrieben, in denen erst CO, dann O_2 zugegeben wird. Übereinstimmendes Verhalten wird in zwei Versuchen gemessen.

Im ersten Experiment (Symbol ●) wird der Film bei 573 K in 2,85

mbar Ethylen carburiert. Nach dem Abpumpen der Gasphase erfolgt die in Kap. 4.5.3.1 beschriebene Zugabe von 5,75 mbar CO mit der anschließenden geringfügigen Umsetzung. Zu diesem System werden $17,4 \cdot 10^{18}$ Moleküle O_2 gegeben. Im zweiten Experiment (Symbol x) erfolgt die Carburierung direkt durch 6,75 mbar CO bei 573 K. Sie ist nach 2,5 h abgeschlossen, der Reaktionsverlauf ist bereits in Kap. 4.2.2 beschrieben. Es entstehen $19,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle CO_2 , der CO-Druck sinkt auf 6,35 mbar. 22 h später werden $10,6 \cdot 10^{18}$ Moleküle O_2 zugegeben. Durch das Öffnen der Sauerstoffampullen fällt der CO-Druck im ersten Experiment auf 5,50 mbar, im zweiten auf 6,0 mbar ab.

Der Verlauf der in beiden Versuchen sofort einsetzenden CO_2 -Bildung ist in Abb. 4.20 wiedergegeben. Man erkennt, daß diese im erstgenannten Experiment mit einer größeren Rate erfolgt und hier auch eine größere Menge gebildet wird. In beiden Untersuchungen werden etwa $2-3 \cdot 10^{18}$ Atome des zugegebenen Sauerstoffs nicht zu CO_2 umgesetzt.

Abb. 4.21 gibt die in diesen Versuchen registrierten Widerstandsänderungen zusammen mit jener wieder, die bei der Zugabe von $10,4 \cdot 10^{18}$ Molekülen O_2 zu einem mit überschüssigem Acetylen carburierten Film gemessen wird (Symbol o). Beim letztgenannten Experiment ist jedoch kein CO zugegen. Während hier das Maximum der Widerstandszunahme (48,3 Ω) bereits nach 3 min erreicht ist, kann zum gleichen Zeitpunkt in den beiden anderen Reaktionen selbst bei empfindlichster Messung kaum eine Änderung festgestellt werden. Erst nach etwa 12 - 15 min hat sich der Widerstand um 1 Ω erhöht, die maximale Zunahme wird nach 2,5 - 3 h mit 8 - 9 Ω beobachtet, anschließend sinkt der Widerstand in beiden Experimenten langsam um etwa 1,5 - 2 Ω ab. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den unter CO-Gegenwart ablaufenden Umsetzungen (● und x) und dem unter CO-Abwesenheit erfolgten Experiment (o) besteht in der Tatsache, daß im letztgenannten die zugegebene Sauerstoffmenge bereits nach 3 min quantitativ vom Film aufgenommen worden ist, während in den beiden

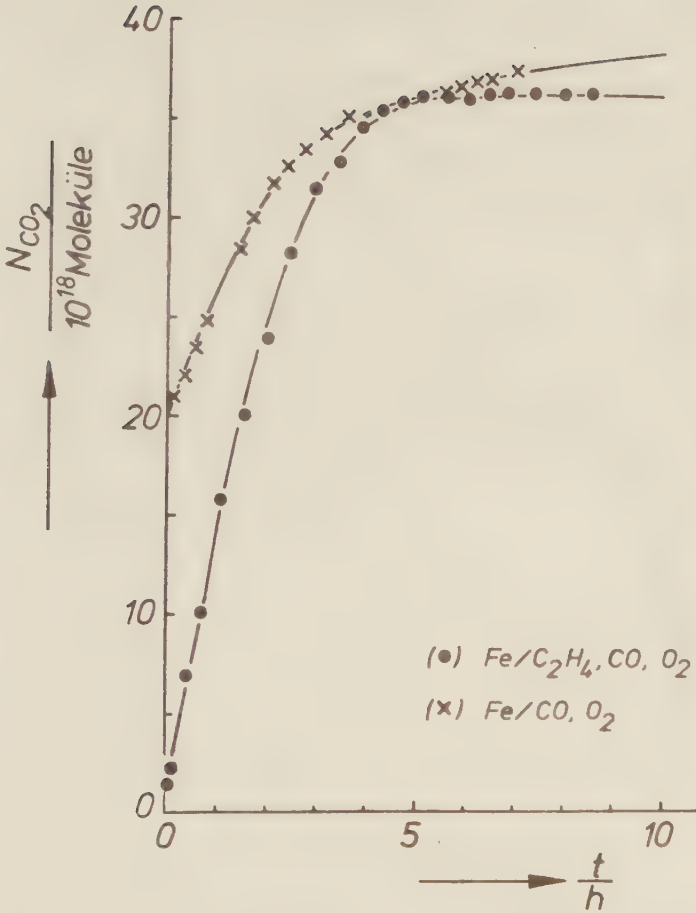


Abb. 4.20: CO_2 -Bildung aus CO und O_2 an vollständig carburierten Filmen bei 573 K (Erstzugabe CO , dann O_2).

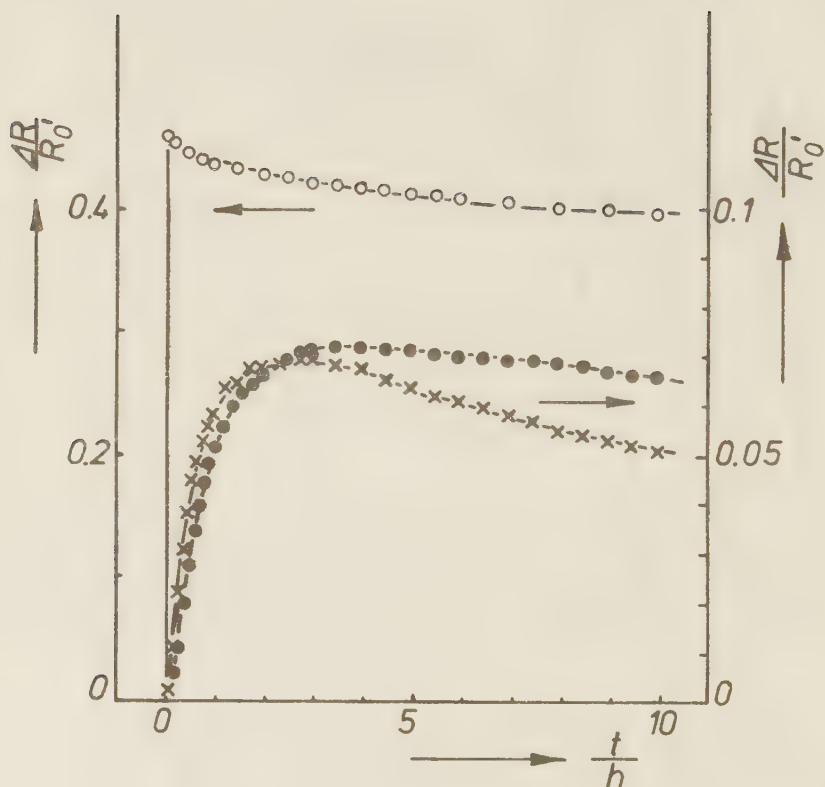


Abb. 4.21: Widerstandsänderungen bei der Sauerstoffzugabe zu vollständig carburierten Filmen bei 573 K.

(o) $p_{CO} = 0$ mbar, (●) $p_{CO} = 5,75$ mbar, (x) $p_{CO} = 6,75$ mbar.

anderen Versuchen über eine Zeitspanne von etwa 4 h ein langsam abnehmender Sauerstoffpartialdruck gemessen werden kann.

Da in allen drei Experimenten vollständig carburierte Filme vorliegen, muß das unterschiedliche Verhalten des Sauerstoffs in den Versuchen (●) und (x) auf die CO-Gegenwart zurückzuführen sein. Eine Überlegung, die im folgenden dargestellt werden soll, zwingt zu der Annahme, daß in (●) und (x) die CO-Belegung sehr hoch ($\theta_{CO} \rightarrow 1$) sein muß.

Die in Abb. 4.20 wiedergegebene, schnell erfolgende CO₂-Bildung macht deutlich, daß auch in den Experimenten (●) und (x) der Sauerstoff rasch an die Filmoberfläche gelangt und dort dissoziiert. Aus dem Widerstandsverlauf in Versuch (o) (Abb. 4.21) ist bekannt, daß die Verweilzeit von dissoziativ adsorbiertem Sauerstoff auch an vollständig carburierten Eisenoberflächen sehr kurz ist; es erfolgt rasche Okklusion des größten Teils der etwa 20 Monolagen entsprechenden Sauerstoffmenge.

In den Experimenten (●) und (x) ist der Beitrag der dissoziativen Sauerstoffadsorption zur Widerstandserhöhung vernachlässigbar gering, da der Sauerstoff sofort nach Gl. <4.5> oder <4.6> zu CO₂ abreagiert, was eine gleich große Widerstandserniedrigung zur Folge hat. Deswegen ist im Moment der O₂-Zugabe und in den ersten Reaktionsminuten keine Widerstandszunahme meßbar, obwohl die CO₂-Bildung spontan einsetzt. Die im weiteren Verlauf dieser Experimente registrierbaren Widerstandseffekte (Abb. 4.21) werden von jenen Sauerstoffpartikeln verursacht, welche in den Film einzudringen vermögen und sich damit zunächst der CO₂-Bildung entziehen. Ein Vergleich der drei in Abb. 4.21 dargestellten Widerstandsverläufe (unterschiedlicher Ordinatenmaßstab !) macht deutlich, daß trotz gleicher O₂-Mengen in (o) und (x) der Anteil der okkludierten Sauerstoffatome in (●) und (x) wesentlich geringer ist als in (o). Dies ist nur vorstellbar, wenn der Sauerstoff in (x) und (●) eine hohe CO-Bedeckung vorfindet, so daß schnelle CO₂-Bildung erfolgen

kann und wenn sich das Belegungsverhältnis $\text{CO}_{\text{ad}} : \text{O}_{\text{ad}}$ im Lauf der Reaktion auch nicht zu Gunsten des Sauerstoffs ändert, d. h. wenn dieser das präadsorbierte CO nicht verdrängen kann. Da die Steigungen der Widerstandsänderung als Funktion der Zeit in (●) und (x) mit fortschreitender Reaktion abnehmen, kann man weiter folgern, daß die pro Zeiteinheit absorbierte Zahl an Sauerstoffatomen sinkt. Dies steht mit der bereits erwähnten, in der gleichen Zeitspanne erfolgenden Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks in diesen Experimenten im Einklang. Die nach 3 bzw. 4 h einsetzende Widerstandsabnahme unterstützt die Aussage, daß die Widerstandsänderungen nur durch okkludierten Sauerstoff verursacht werden. Abb. 4.20 kann man entnehmen, daß vor allem im Experiment (x) ab diesem Zeitpunkt die gebildete CO_2 -Menge noch langsam anwächst, was mit der hier stärker einsetzenden Reduktion übereinstimmt.

Das entscheidende Ergebnis aus dem Vergleich der drei Experimente an vollständig carburierten Filmen ist der Befund, daß bei Erstzugabe von CO das Ausmaß der Adsorption von nachfolgend zugegebenem Sauerstoff erheblich reduziert wird. Mit den Kenntnissen aus Experiment (o) ist dies nur zu verstehen, wenn die CO-Belegung gegen eins geht. Wie im Kap. 4.5.3.1 herausgearbeitet wurde, liegt an vollständig carburierten Filmen Kohlenmonoxid ausschließlich molekular vor. Die Experimente zeigen weiter, daß im Gegensatz zu den am reinen Eisen bei niedrigeren Temperaturen und geringeren Drücken erhaltenen Ergebnissen /104/ nachfolgend zugegebener Sauerstoff das am carburierten Film präadsorbierte CO nicht zu verdrängen vermag.

Abschließend soll gezeigt werden, daß diese Aussagen auch nicht im Widerspruch zu den in (●) und (x) gemessenen CO_2 -Bildungsraten stehen. Nimmt man für CO molekulare, für Sauerstoff dissoziative Adsorption an, die beide durch eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden sollen, so müßte das Verhältnis von $\theta_{\text{O}} : \theta_{\text{CO}}$ mit dem Partialdruckverhältnis $p_{\text{O}_2} : p_{\text{CO}}$ wachsen. Die Partialdrück-

ke und maximalen Bildungsraten betragen:

Experiment	$\frac{p_{CO}}{\text{mbar}}$	$\frac{p_{O_2}}{\text{mbar}}$	$p_{O_2} : p_{CO}$	$\frac{dN_{CO_2}}{dt} \text{ max / Molek.} \cdot h^{-1}$
(●)	5,5	0,133	1 : 42	$13,5 \cdot 10^{18}$
(x)	6,0	0,10	1 : 60	$6,5 \cdot 10^{18}$

Demnach müßte

$$\theta_0(\bullet) > \theta_0(x)$$

und $\theta_{CO}(\bullet) < \theta_{CO}(x)$ sein.

Da für beide Experimente $\theta_{CO} \approx 1$, $\theta_0 < 1$ angenommen werden muß, sollte der Unterschied zwischen $\theta_{CO}(\bullet)$ und $\theta_{CO}(x)$ nicht von großer Bedeutung sein. Die Ratengleichungen für CO_2 -Bildung nach einem Eley-Rideal- bzw. Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus sind bereits in Gl. <4.19> bzw. <4.20> angegeben. Liegt der erstgenannte Prozeß vor, so wird in dem Experiment die höhere Bildungsrate erwartet, in dem das Produkt $\theta_0 \cdot p_{CO}$ größer ist, im Falle des Langmuir-Hinshelwood-Prozesses erfolgt die schnellere Bildung bei größerem Produkt $\theta_0 \cdot \theta_{CO}$. Beide Mechanismen begünstigen eine schnellere CO_2 -Bildung im Versuch (●), die auch experimentell gefunden wird.

In der Literatur finden sich keine vergleichbaren Arbeiten, in denen Aussagen über die CO-Bedeckung an carburierten Eisenoberflächen gemacht werden. Bereits zitierte UHV-Untersuchungen haben zum Ergebnis, daß an mit carbidischem Kohlenstoff teilbedeckten Oberflächen die Menge des adsorbierten CO kaum beeinträchtigt wird /48, 106, 109-111/. Präadsorption von graphitischem Kohlenstoff scheint hingegen zumindest am Nickel sowohl die adsorbierte Menge des Kohlenmonoxids als auch dessen Bindungsstärke herabzusetzen /109, 110/. Zu bedenken ist jedoch, daß in diesen Experimenten nur Bruchteile einer Kohlenstoffmonoschicht auf der Oberfläche vor-

liegen, der CO-Druck um mindestens vier Zehnerpotenzen und die Meßtemperatur meist um 300° niedriger als in den eigenen Untersuchungen liegen.

Verschiedene Autoren /78, 81, 84, 114/, die die Boudouard-Reaktion unter höheren Temperaturen und höheren Drücken untersuchten, analysierten die starke Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator genauer. Je nach experimentellen Bedingungen scheint der Kohlenstoff in Form von Whiskern, gewundenen Fäden, Lamellen oder Plättchen auf dem Metall aufzuwachsen. Dies führt zu einer starken Zunahme der spezifischen Oberfläche der Kontakte. Boehm /114/ nennt $35 - 170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ als häufigsten Wertebereich für solche C-Schichten. Legt man diese Zahlen zu Grunde, so könnten die typischerweise anfallenden $3 \cdot 10^{19}$ Atome C eine Oberfläche von $200 - 1000 \text{ cm}^2$ aufweisen, wenn nur Graphit gebildet werden würde. Nach Davis /83/ ist CO in der Lage, derlei poröse Kohlenstoffschichten zu durchdringen und daran gebunden zu werden. Somit könnte die effektive Belegung an molekularem CO im Lauf der eigenen Experimente ansteigen, wenn man annimmt, daß die Gesamtoberfläche im Verlauf der Reaktion kontinuierlich wächst. Es sollte jedoch nicht geschlossen werden, daß die in den eigenen Untersuchungen zur Boudouard-Reaktion gefundene Zunahme der Reaktionsrate zu Beginn auf eine Oberflächenvergrößerung zurückgeführt werden kann. Dazu ist die zu diesem Zeitpunkt abgeschiedene Kohlenstoffmenge noch zu gering. Im Widerspruch zu einer solchen Annahme steht auch, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit im weiteren Verlauf der Reaktion sinkt, obwohl die anfallende C-Menge weiter wächst.

In Kap. 4.5.3.1 wurde eine sehr geringe Widerstandszunahme von $0,05 \Omega$ bei der Zugabe von $5,75 \text{ mbar}$ CO zu einem vollständig carburierten Film gemessen. Es muß angemerkt werden, daß dieser niedrige Wert eine hohe CO-Belegung auf dem Katalysator nicht ausschließt und nicht im Widerspruch zu den in diesem Kapitel gezogenen Folgerungen steht. Auf dem Metallfilm liegender Kohlenstoff kann als elektrischer Isolator betrachtet werden, die Leit-

fähigkeit selbst wird innerhalb des Metallfilms gemessen. Leitfähigkeitsänderungen können nur registriert werden, wenn es zu Adsorptions- oder Okklusionsprozessen am bzw. im Metall selbst kommt.

Die an den carburierten Filmen gefundene hohe CO-Bedeckung muß andererseits nicht unbedingt auf die zuvor erfolgte Kohlenstoffabscheidung zurückgeführt werden. Dazu sollte man sich nochmals die in Abb. 4.11 dargestellte Kurve, in der die bei verschiedenen CO-Drücken im Moment der Gaszugaben erhaltenen Widerstandsänderungen als Funktion des CO-Druckes aufgetragen sind, in Erinnerung rufen. Setzt man den Graphen einer Adsorptionsisotherme gleich, so erkennt man, daß bei einem CO-Druck von 6 mbar auch an den reinen Metallfilmen eine recht hohe CO-Bedeckung herrschen sollte. Demnach könnten die an carburierten Filmen gewonnenen Erkenntnisse die Interpretation des Graphen in Abb. 4.11 als Adsorptionsisotherme unterstützen. Zur Absicherung dieser Aussage und zur Abschätzung der CO-Bedeckung an reinen Metallfilmen müssen weitere Experimente folgen. Dabei bieten sich analoge Versuche, in denen die Ad- und Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff an reinen und an unter CO-Drücken im Millibarbereich bei 573 K vorbelegten Metallfilmen verglichen werden, an.

Abschließend sei bemerkt, daß die größte CO_2 -Bildungsrate in Experimenten gemessen wurde, in denen die Boudouard-Reaktion an anfänglich reinen Metallfilmen untersucht wurde. Bei 573 K und $p_{\text{CO}} \approx 10$ mbar beträgt sie im Bereich maximaler Rate etwa $20 \cdot 10^{18}$ Moleküle $\cdot \text{h}^{-1}$. Sowohl am anoxidierten, kohlenstofffreien als auch am anoxidierten, vollständig carburierten Film liegt sie niedriger als bei gleichem CO-Druck am reinen Katalysator, obwohl in diesen Experimenten durch den zuvor zugegebenen Sauerstoff die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche größer als an den reinen Filmen sein sollte. (Für die reinen Filme ist in Kap. 4.4 auf eine sehr geringe stationäre O_{ad} -Konzentration geschlossen worden). Dann kann die an anoxidierten Filmen niedrigere CO_2 -Bildungsrate bei

gleichem CO-Druck nur auf eine geringere CO-Bedeckung zurückgeführt werden. Eine Erniedrigung der CO-Belegung an anoxidierten Filmen steht, wie bereits ausgeführt, auch mit Ergebnissen anderer Autoren /103, 104/ (vgl. Kap. 4.4) im Einklang. Die höhere CO-Bedeckung am reinen Film bei -wie zu vermuten ist- gleichzeitig geringerer O_{ad} -Konzentration führt nur dann zu der höheren CO_2 -Bildungsrate, wenn das Kohlenmonoxid aus dem adsorbierten Zustand heraus reagiert, d. h. wenn die Experimente nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen. Trotzdem kann bei dem bisher vorliegenden experimentellen Material ein Eley-Rideal-Mechanismus nicht vollständig ausgeschlossen werden.

4.5.4 Einwirkung von Wasserstoff

Nachdem die Kohlenmonoxidumsetzung zum Stillstand gekommen ist, erfolgt in verschiedenen Experimenten die Zugabe von 5-6 mbar Wasserstoff. Dessen 22-stündige Einwirkung bei 500 K hat eine Widerstandsabnahme von $0,9 \Omega$ zur Folge. In einem anderen Versuch, in dem die Boudouard-Reaktion zunächst bei 573 K ablief, wird auch die H_2 -Zugabe bei dieser Temperatur vorgenommen. Der Filmwiderstand sinkt im Verlauf von 14 h um $3,8 \Omega$, in anderen Experimenten sind die beobachtbaren Änderungen noch geringer. Eventuelle, durch die H_2 -Adsorption verursachte Widerstandszunahmen werden nicht gefunden.

In keiner dieser Untersuchungen können Kohlenwasserstoff- oder Wassermengen nachgewiesen werden, die deutlich das Ausmaß jener CH_4 - und H_2O -Spuren übersteigen, welche vermutlich einer an der Massendiffilterkathode ablaufenden Umsetzung entstammen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit bereits früher /16/ bei ähnlicher Versuchsführung gewonnenen Erkenntnissen überein. Auf Grund apparativer Änderungen (Erhöhung des Gasreduktionsfaktors um mehr als das Zehnfache) können die damals gemessenen geringen CH_4 - und H_2O -Mengen nicht mehr zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse können jedoch dazu beitragen, weitere Informationen über die Beschaffenheit der Katalysatoroberflächen zu gewinnen, wenn sie mit Publikationen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden. Die in /79, 94, 97, 112, 114/ ausführlich geschilderte Bildung zweier unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen bei der Einwirkung von CO bzw. CO und H_2 an Eisen wurde bereits diskutiert. Neben einer anfangs überwiegend vorhandenen, carbidischen Kohlenstoffspezies reichert sich mit zunehmender Reaktionsdauer eine graphitartige Komponente an der Oberfläche an. Während erstere leicht und vollständig hydriert werden kann, gelingt dies bei der letzteren nur unvollständig und mit wesentlich langsamerer Rate.

Obwohl in den eigenen Untersuchungen der H_2 -Druck etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als in den zitierten Arbeiten liegt, soll eine

vergleichende Extrapolation der Ergebnisse versucht werden. Da die in der Boudouard-Reaktion abgeschiedene Kohlenstoffmenge etwa 40-50 Monolagen entspricht, sollte zumindest ein Teil davon auf der Oberfläche vorliegen. Die geringe Umsetzungsrate zeigt jedoch, daß es sich um eine nur schwer hydrierbare Spezies handeln dürfte. Dies wird umso deutlicher, wenn man die früher /16/ unter analogen Druckverhältnissen erhaltenen Ergebnisse mit heranzieht. Hier war, wenn erst H_2 , dann CO zugegeben wurde, vor allem im Temperaturbereich von 400 K - 523 K eine rasche CH_4 -Bildung festzustellen. Sie nahm oberhalb 523 K, wenn die gebildete CO_2 -Menge stärker anwuchs, nur noch geringfügig zu. Mit erhöhter CO_2 -Bildung muß auch die pro Zeiteinheit abgeschiedene Kohlenstoffmenge anwachsen. Die dadurch bedingte höhere Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche dürfte eine verstärkte Zusammenlagerung der C-Atome fördern, was zur Bildung der schwerer hydrierbaren Graphitspezies führen könnte.

Während Bonzel /115/ die Meinung vertritt, daß Wasserstoff an dieser graphitartigen Kohlenstoffschicht kaum noch adsorbiert werden kann, zeigt die vorliegende Arbeit, daß dies für Kohlenmonoxid nicht in gleichem Ausmaß gelten sollte.

4.6 Untersuchungen an den Festkörpern

Die bisher beschriebenen Messungen der Gasphasenzusammensetzung und der -leider unspezifischen- Widerstandsänderungen reichen nicht aus, um den allgemeinen Reaktionsverlauf zu verstehen. Gerade bei heterogenen Reaktionen ist es wichtig, auch die Katalysatoren und eventuell entstehende feste Reaktionsprodukte näher zu untersuchen. Umsetzungen im Festkörper können -wie es offensichtlich auch im hier bearbeiteten Beispiel der Fall ist- den Gesamtverlauf der Reaktion diktieren.

Nach der Reaktion werden die Filme mit verdünnter Salzsäure aufgelöst. Im Vergleich zu reinen Metallfilmen erfolgt dieser Prozess wesentlich langsamer. Entweder hat die CO-Einwirkung zur Bildung einer neuen Verbindung geführt, die dem Säureangriff stärker wider-

steht, oder der Metallfilm ist mit einer schützenden Graphitschicht bedeckt. An dem spätestens bei der Säureeinwirkung entstehenden elementaren Kohlenstoff werden verschiedene Untersuchungen vorgenommen. Betrachtet man ihn nach dem Isolieren im Lichtmikroskop ($V = 150$), so erkennt man, daß er aus dünnen, übereinandergeschobenen, z. T. gerollten Folien oder Blättchen besteht. Er erweist sich als stark absorbierend, ist jedoch nicht von schwarzer, sondern gelbbrauner Farbe, wie es an anderer Stelle /116/ für Graphitfilme dünner als 100 nm beschrieben wird. Die Elektronenbeugung /117/ zeigt, daß es sich nicht um gutkristallisierten Graphit sondern um eine amorphe, strukturlose Substanz handelt. Diese Feststellung wurde bereits von anderen Autoren /79/ für den beim CO-Zerfall entstehenden Kohlenstoff getroffen. Dadurch wird jedoch dessen experimenteller Nachweis erschwert, was vor allem in der älteren Literatur zu vielen Fehlinterpretationen geführt hat. EDAX (eine energiedispersive Röntgenanalyse zum qualitativen Elementnachweis) zeigt, daß Kohlenstoff, der längerer Säureeinwirkung ausgesetzt war, eisenfrei ist. Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erkennt man, daß er aus verschiedenen, übereinandergeschobenen Schichten besteht, die Löcher unterschiedlichen Durchmessers aufweisen. Sie könnten als Abdruck von Kristalliten oder Partikeln aufgefaßt werden, die früher die Löcher ausfüllten. Entzieht man ihn sofort dem sauren Milieu, so liefert er an im TEM auffällig dick erscheinenden Stellen schwache, diffuse Beugungsreflexe, die eher Eisencarbid als dem Metall zuzuordnen sind. Hier könnte es sich um von Kohlenstoff umgebene, vor Säureangriff geschützte, feinkörnige Carbidkristallite handeln. An solchen Stellen zeigt EDAX Eisen an.

Die am Ende der unter verschiedensten experimentellen Bedingungen durchgeführten Reaktionen vorliegenden Katalysatoren erweisen sich in vielerlei Hinsicht als stabil. Auch nach wiederholten Aufheiz- und Abkühlzyklen erhält man den für die jeweilige Temperatur charakteristischen Widerstand. Der absolute Widerstandstemperaturkoeffizient reiner Metallfilme $\beta = d\rho/dT$ liegt bei etwa $10 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm K}^{-1}$. Um den gleichen Wert streuen auch die jener Filme, deren Wider-

standsänderungen um 200 % betragen haben, während sich β nach Experimenten bei niedrigerem CO-Druck zu $50 - 60 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm K}^{-1}$ berechnet.

Der spezifische Widerstand reiner Eisenfilme im Schichtdickenbereich $8 \text{ nm} \leq d \leq 16 \text{ nm}$ beträgt bei 573 K $(6,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$. Im Verlauf der Boudouard-Reaktion steigt er auf $(20 \pm 4) \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$ an, wenn der CO-Druck in den Experimenten über 6 mbar liegt. Die bei gleicher Filmdicke aber niedrigerem CO-Druck am Ende der Reaktion gemessenen spezifischen Widerstände streuen wesentlich stärker und liegen zwischen $80 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$ und $1000 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$. Bei 298 K zeigen die spezifischen Werte der Filme aus der ersten Gruppe mit $(18 \pm 3) \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$ eine gute Übereinstimmung mit dem spezifischen Widerstand von $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ $/118/$ $\rho(298 \text{ K}) = 14 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$. Dies kann zufällig sein, da der Widerstand des Carbides an kompaktem Material ermittelt wurde und wie bei Metallen schichtdickenabhängig sein sollte. Der Vergleich mit dem ebenfalls für kompaktes Material geltenden Wert des reinen Eisens $\rho(298 \text{ K}) = 8,6 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm} /119/$ zeigt, daß der Widerstand des Zementits nur um etwa den Faktor 16 höher liegt. Weder für den Widerstandstemperaturkoeffizienten des $\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$ noch für die Leitfähigkeit anderer Eisencarbide finden sich Literaturangaben. Ergänzend sei der Wert für dünne, amorphe Kohlenstofffilme genannt. Er liegt für $d < 20 \text{ nm}$ bei $\rho > 10^3 \Omega \text{cm} /116/$.

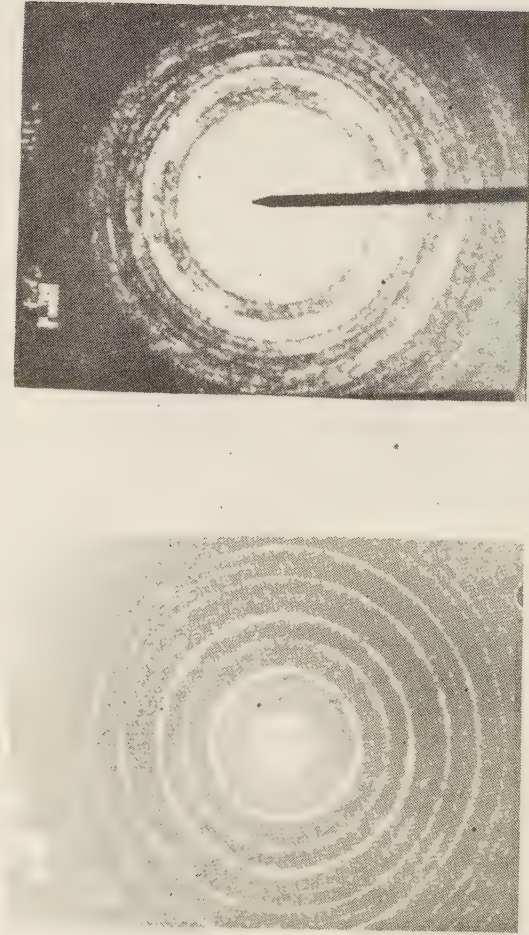
Röntgenbeugungsexperimente $/120/$ können nur an dickeren Filmen durchgeführt werden, da mit der Co-K_α -Strahlung auf Grund des polykristallinen Charakters der Filme nur geringe Intensitäten erhalten werden. Ein nach der Reaktion im Röntgendiffraktometer untersuchter Film von 237 nm zeigt die unter gleichen experimentellen Bedingungen $/121/$ erhaltenen Beugungsreflexe reiner auf Glas aufgedampfter Eisenfilme. Er weist eine (110)-Faser-Textur auf. Aus der Signalhalbwertsbreite wird die mittlere Kristallitgröße der (110)-orientierten Kristalle zu 110 nm ermittelt, die Gitterkonstante fällt mit 0,2860 nm geringfügig kleiner aus als im kompakten Material (0,2866 nm) $/69/$.

Gegen Ende der Arbeit bot sich die Gelegenheit, verschiedene Proben reiner und in der Reaktion eingesetzter Eisenfilme im Elektronenmikroskop und in Elektronenbeugung zu analysieren. Im Vergleich zu den vorher beschriebenen kinetischen Untersuchungen ist das dabei angefallene Material zahlenmäßig geringer. Wegen ihrer großen Aussagekraft sollen die ersten Ergebnisse bereits hier vorgestellt werden. Für die Zukunft muß den Festkörperanalysen bei der Bearbeitung der Fragestellung noch mehr Gewicht zukommen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) /122/ zeigen bei der maximalen Vergrößerung von $2 \cdot 10^4$ ein glattes, homogenes Bild der Oberfläche, aus dem wenig Information gewonnen werden kann.

Verschiedene reine und eingesetzte Filme konnten in Transmission und mit Hilfe der Elektronenbeugung untersucht werden /117/. Hierzu werden an NaCl-Einkristallen frische Spaltflächen erzeugt, und die Kristalle vor Beginn des Experimentes in die Reaktionszelle eingeführt. Anschließend können die Filme in Methanol p. a. von den Kochsalzkristallen abgelöst werden. Die dabei entstehenden Flitter werden mit Cu-Netzen ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, 70 Maschen pro mm) gefischt. Im folgenden werden die an zwei Filmen von jeweils 15,2 nm erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

An beiden Filmen ist die Boudouard-Reaktion bei 573 K studiert worden, im Experiment 57 bei $p_{\text{CO}} = 3,4 \text{ mbar}$, im Versuch 59 bei 21,8 mbar. Ersterer liefert die Beugungsringe des metallischen Eisens, die Gitterkonstante ergibt sich zu 0,285 nm (Abb. 4.22a). Das Beugungsdiagramm von Film 59 (Abb. 4.22b) bietet ein völlig anderes Bild. Zahlreiche, z. T. breite und diffuse Ringe erschweren die Auswertung. Nach einem Vergleich mit der ASTM-Kartei und der Arbeit von Nagakura /74/ sind sie mit allergrößter Wahrscheinlichkeit Eiseencarbiden zuzuordnen. Eine exakte Identifizierung einzelner Verbindungen gelingt nicht. Die Intensitätsverhältnisse sind am besten mit jenen von $\chi\text{-Fe}_2\text{C}$ in Übereinstimmung zu bringen, doch können durchaus verschiedene Carbide nebeneinander vorliegen. Beugungsreflexe des Metalls werden nicht mehr erkannt.



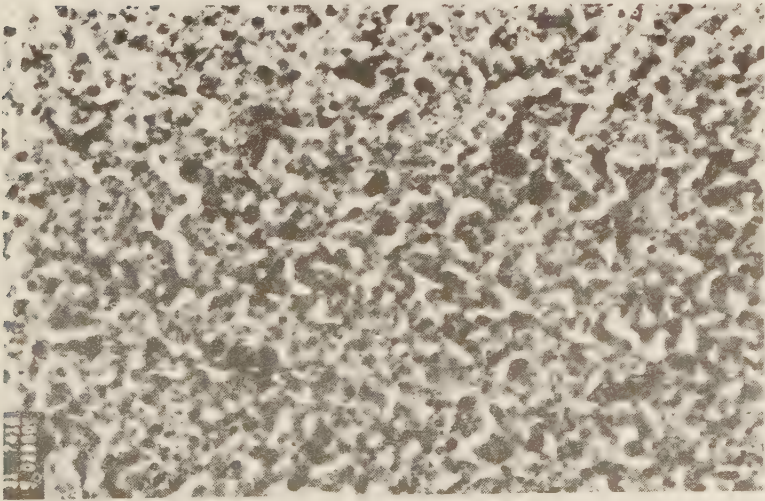
a)

b)

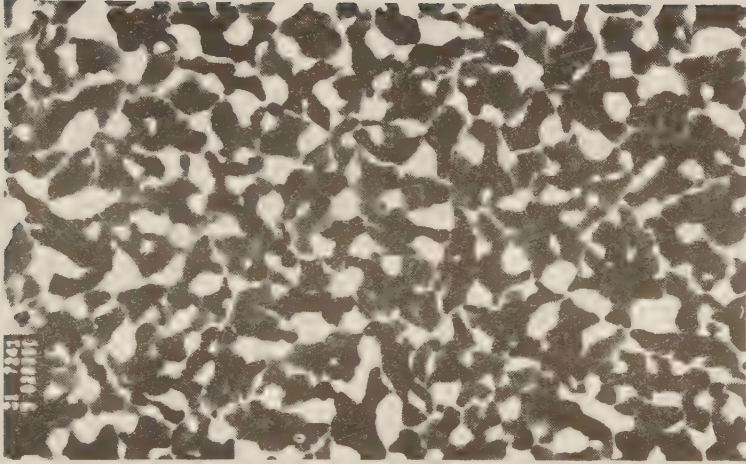
Abb. 4.22: Elektronenbeugungsdiagramme zweier Katalysatorproben nach erfolgter CO-Einwirkung:

a) Film 57: $T = 573 \text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 3,4 \text{ mbar}$, $d = 15,2 \text{ nm}$

b) Film 59: $T = 573 \text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 21,8 \text{ mbar}$, $d = 15,2 \text{ nm}$.



a)

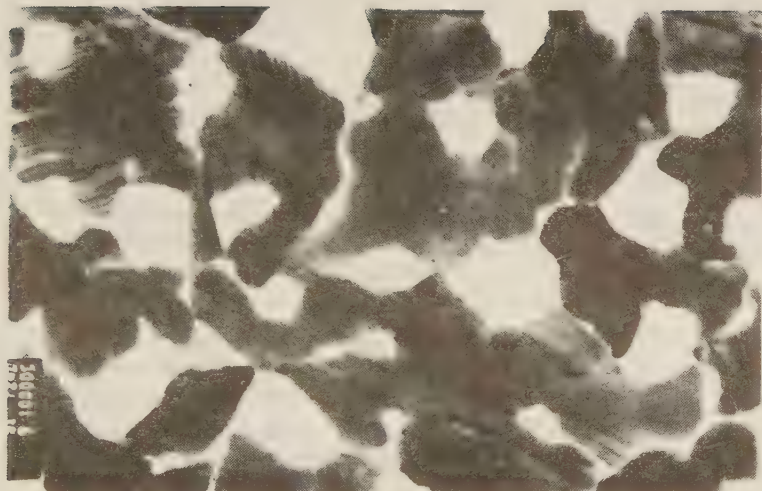


b)

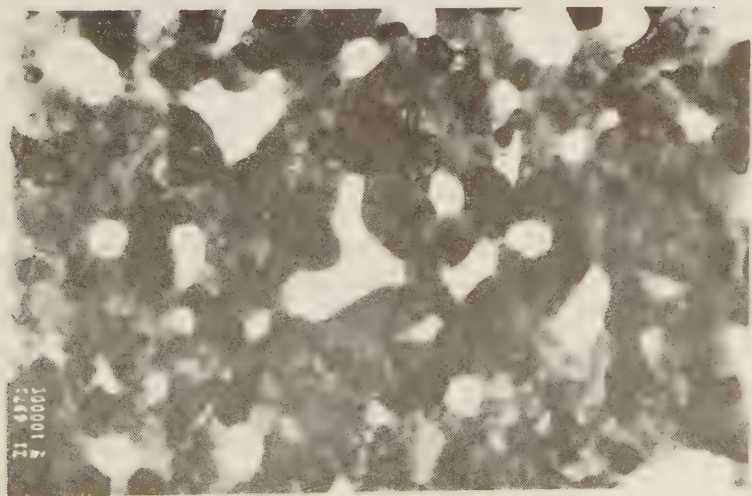
Abb. 4.23: TEM-Aufnahmen von Film 57 (a) und Film 59 (b) (--- 200 nm).

Die TEM-Aufnahmen von Film 57 (Abb. 4.23a) zeigen eine polykristalline Struktur mit mittleren Kristallitdurchmessern von 30 nm parallel zur Oberfläche. Der Film weist Löcher auf, die im Durchschnitt den Durchmesser von 3 - 4 Kristalliten besitzen. Das Materie : Loch-Verhältnis beträgt etwa 6 : 1. Bereits bei niedrigerer Vergrößerung ($V = 28\,000$ im Negativ) erkennt man, daß die Löcher von einem dünnen, amorphen Film überspannt zu sein scheinen, der offensichtlich als Stützgerüst für in den Löchern "hängende" kleine Kristallite dient. Zu bedenken ist jedoch, daß im TEM eine Zuordnung von "oben" oder "unten" bezüglich der Lage des amorphen Films nicht möglich ist.

Film 59 (Abb. 4.23b) macht einen homogenen Gesamteindruck. Ins Auge fallen die wesentlich zahlreicheren Löcher von etwa 80 nm Durchmesser, die das Materie : Loch-Verhältnis auf 3,2 : 1 drücken. Da beide Filme aus der gleichen Eisenmenge aufgebaut sind, kann dies nur bedeuten, daß die den Film 59 aufbauenden Kristallite stark aus der Filmebene herausgewachsen sein müssen, denn sie enthalten im Vergleich zum reinen Metall noch gebundenen Kohlenstoff. Dieser Prozeß sollte mit einer Zunahme der Oberfläche verbunden sein. An dieser Stelle sei erwähnt, daß der Widerstand während Experiment 59 um $86,4\,\Omega$, jener von Film 57 um $433,3\,\Omega$ zugenommen hatte. Diese Zahlen sind zunächst weder mit dem physikalischen noch mit dem chemischen Aufbau der beiden Katalysatoren in Einklang zu bringen. Erste Erklärungsmöglichkeiten für die unterschiedlich hohen Widerstandsänderungen finden sich jedoch im nicht wesentlich vom Wert des reinen Metalls abweichenden spezifischen Widerstand des Θ -Carbids /118/ und in der Tatsache, daß Film 59 auf Grund der größeren Partikelabmessungen eine geringere Zahl von Kristallitgrenzen aufweist als Film 57. Nach verschiedenen Theorien der Leitfähigkeit dünner Filme /100/ sind gerade Korngrenzen für den Widerstand der Metallfilme zumindest teilweise verantwortlich. Der spezifische Widerstand des Films 59 liegt mit $21,5 \cdot 10^{-5}\,\Omega\text{cm}$ in der häufig beobachteten Größenordnung. Unglücklicherweise stieg in diesem Versuch der Widerstand beim Abkühlen nach dem Experiment um weitere $80\,\Omega$ an, was den hohen Lochanteil der Probe teilweise erklären könnte. Sollte jedoch nur



b)



a)

Abb. 4. 24: TEM-Aufnahmen von Film 57 (a) und Film 59 (b) (— 100 nm).

der Übergangswiderstand zwischen Platinfolie und Film gestiegen sein, so müßte der höhere Lochanteil in Film 59 durch die CO-Einwirkung zustande gekommen sein. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser in Film 59 beträgt mit 150 nm ein Mehrfaches der üblichen Eisenkristallitgröße. Zwar könnte man bei hoher Vergrößerung ($V = 100\,000$ im Negativ) die Meinung vertreten, in jeder Carbidpartikel (Abb. 4.24b) seien die Konturen mehrerer "ehemaliger" Metallkristallite (vgl. Abb. 4.24a) zu erkennen, doch kann der unterschiedliche Kontrast auch durch verschiedene Probendicken oder durch inhomogenen Aufbau der Partikel zustande kommen.

Nagakura /74/, der ebenfalls dünne Eisenfilme von $d \approx 30$ nm auf NaCl-Einkristalle aufdampfte, mit CO umsetzte und im Elektronenmikroskop untersuchte, fand, daß sich bei $T > 523$ K χ -Fe₂C bildete und oberhalb $T = 623$ K nur θ -Fe₃C entstand. Leider fehlt in seiner Arbeit eine Angabe über den CO-Druck, doch zeugen die Reaktionszeiten (3 h bis zur vollständigen Umsetzung des Metalls zu Carbid bei 573 K) davon, daß unter ähnlichen Bedingungen wie in der vorliegenden Untersuchung gearbeitet worden sein muß. Es muß darauf hingewiesen werden, daß auch Nagakura /74/ an jenen Proben, die sich zu χ - und θ -Carbid umsetzten, nach der Reaktion Partikelgrößen mißt, die ein Mehrfaches der Kristallitgrößen von gleichbehandelten reinen Eisenfilmen betragen. Unterhalb 523 K bildet sich in seinen Untersuchungen ausschließlich ϵ -Carbid. Die Kristallitgrößen des ϵ -Carbids sind im Gegensatz zu jenen des χ - und θ -Carbids von gleicher Größe wie die Kristallitabmessungen, die er an reinen Metallfilmen bestimmt. Daraus schließt Nagakura auf unterschiedliche Bildungsmechanismen für die ϵ -Phase einerseits sowie die χ - und θ -Phase andererseits. Weil im ϵ -Carbid die ursprünglichen Partikelabmessungen erhalten bleiben, postuliert er, daß in diesem Fall Kohlenstoff erst im Metall gelöst wird, die Bildung der Carbidgeime im Innern der Eisenkristallite einsetzt und sich so jede Eisenpartikel in eine Carbidgeime umwandelt. Im Falle der Bildung der χ - und θ -Carbide vermutet er, daß die Carbidgeime an der gesamten Oberfläche entstehen und von dort aus in alle Richtungen wachsen.

Da dieser Wachstumsprozeß mit einer Volumenzunahme der Schicht verbunden ist, kann er auch über "ehemalige" Metallkorngrenzen hinweg erfolgen.

In Kap. 4.2.2 der vorliegenden Arbeit war gezeigt worden, daß bei $T < 500$ K die Boudouard-Reaktion mit einer anderen, wesentlich langsameren Kinetik abläuft (vgl. Abb. 4.2 und 4.3). Bereits dort wurde die Vermutung geäußert, daß sich in diesen Experimenten ϵ -Carbid gebildet haben könnte und daß eventuell unterschiedliche Carbidbildungsmechanismen die starken Unterschiede im kinetischen Verlauf der Reaktion hervorrufen könnten. Leider war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich, eine Katalysatorprobe aus einer bei $T < 500$ K erfolgten Umsetzung zu untersuchen, doch sollte dies bei zukünftigen Experimenten vorgenommen werden. Die von Nagakura /74/ gefundenen und in der vorliegenden Arbeit bereits teilweise bestätigten unterschiedlichen Partikelgrößen der gebildeten Eisencarbide unterstützen die Annahme eines Zusammenhangs zwischen dem Carbidbildungsmechanismus einerseits sowie dem Verlauf der Boudouard-Reaktion andererseits.

Vor allem in den Negativen der Abb. 4.23b und 4.24b kann man erkennen, daß auch in dem zu Carbid umgesetzten Film 59 die Löcher von einem allerdings schwächer ausgeprägten, amorphen Film überspannt zu sein scheinen.

Zwei weitere Filme von 55 bzw. 110 nm, von denen der erste einer CO-, der zweite einer C_2H_4 -Atmosphäre bei 573 K ausgesetzt war, liefern das Beugungsbild des Eisens. Bei der letztgenannten Probe muß bedacht werden, daß der Kohlenwasserstoffdruck gut zwei Zehnerpotenzen niedriger als in den im Kap. 4.5 beschriebenen Experimenten lag. Schwache diffuse Reflexe, die auch bereits bei Film 57 mit enthalten waren, stammen nicht vom Metall sondern könnten am ehesten dem χ - Fe_2C zugeordnet werden, das dann in Form kleiner, feinverteilter Kristallite vorliegen müßte. Die Intensität der diffusen Reflexe sinkt mit zunehmender Filmdicke.

Um die Auswirkungen der Boudouard-Reaktion auf die Katalysatorbeschaffenheit beurteilen zu können, wurden auch einige nicht in der Reaktion eingesetzte Filme im TEM untersucht. Sie wurden ebenfalls bei 77 K und minimalem Restgas ($p < 5 \cdot 10^{-10}$ mbar) aufgedampft, 1 h bei 373 K getempert und dann mindestens 5 h bei 573 K gehalten. Die TEM-Aufnahme eines 11,6 nm dicken Vertreters zeigt Abb. 4.25. Man erkennt überwiegend kleinere Kristallite mit einem mittleren Durchmesser $D_{\parallel}$ von 20 nm, aber auch einige größere mit Durchmessern von $D_{\parallel} \approx 100$ nm. Obwohl er dünner als die in Abb. 4.23 und 4.24 wiedergegebenen Filme ist, weist der nicht in der Reaktion eingesetzte Film einen deutlich geringeren Lochanteil auf. Diese Aussage bestätigt sich auch bei der Untersuchung dreier weiterer, nicht in der Reaktion verwendeter Katalysatoren. Demnach muß die Ursache des höheren Lochanteils der eingesetzten Filme in der während der Boudouard-Reaktion erfolgten Carburierung zu suchen sein. Vor allem bei höherer Vergrößerung zeigt sich auch in dem nicht in der Reaktion eingesetzten Film ein amorpher Hintergrund. Die zuvor bereits an nicht mehr aktiven, eingesetzten Katalysatoren gefundene und beschriebene amorphe Schicht darf somit nicht allein als Folge der Carburierung während der Boudouard-Reaktion aufgefaßt werden.

Genauere Untersuchungen zeigen, daß der sowohl in eingesetzten als auch in nicht eingesetzten Filmen gefundene amorphe Hintergrund aus einer Schicht von nicht kristallisiertem Metall besteht. Er tritt besonders stark in Erscheinung, wenn ein bei 77 K aufgedampfter Film ($d = 9,5$ nm) nur auf Raumtemperatur erwärmt wird und dann im TEM untersucht wird. Heizt man ihn im Mikroskopisch auf, so beginnen bei Temperaturen von 770 K die amorphen Bereiche zu kristallisieren; über Elektronenbeugung werden die Kristallite als Eisen identifiziert. Es wird vermutet, daß dieser amorphe Film entsteht, wenn beim Abdampfen die ersten, gut 1400 K heißen Metallpartikel auf die auf 77 K gekühlte Zellwandung treffen und dort erstarren. Demnach kann er als eine Art "metallisches Glas" aufgefaßt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die Bildung des amorphen Films durch die Unterlage begünstigt wird. In der vorliegenden Ar-

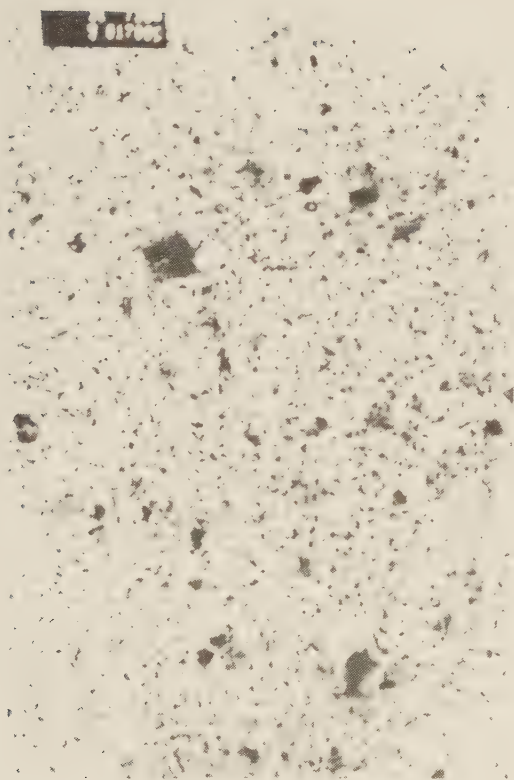


Abb. 4.25: TEM-Aufnahme eines bei 573 K im UHV getemperten,
nicht in der Reaktion eingesetzten Films
($d = 11,6 \text{ nm}$). (————— 500 nm).

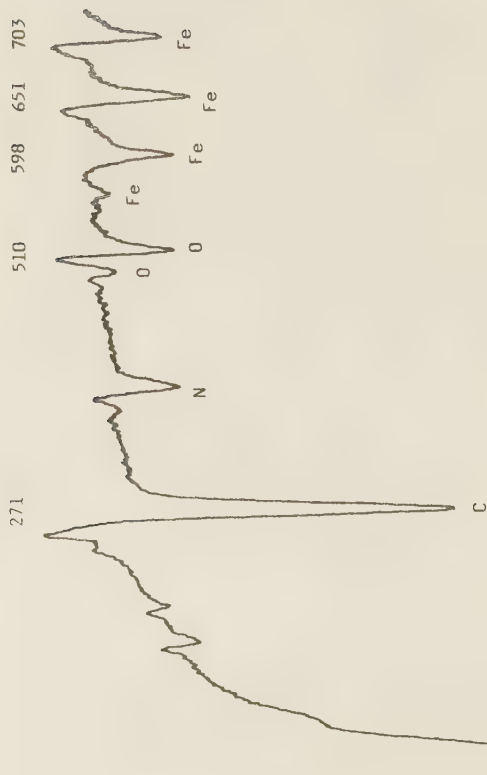


Abb. 4.26: Augerelektronenspektrum der Oberfläche von Film 57 nach kurzem Ar^+ -Ionenbombardement zur Reinigung (Energiewerte in eV).

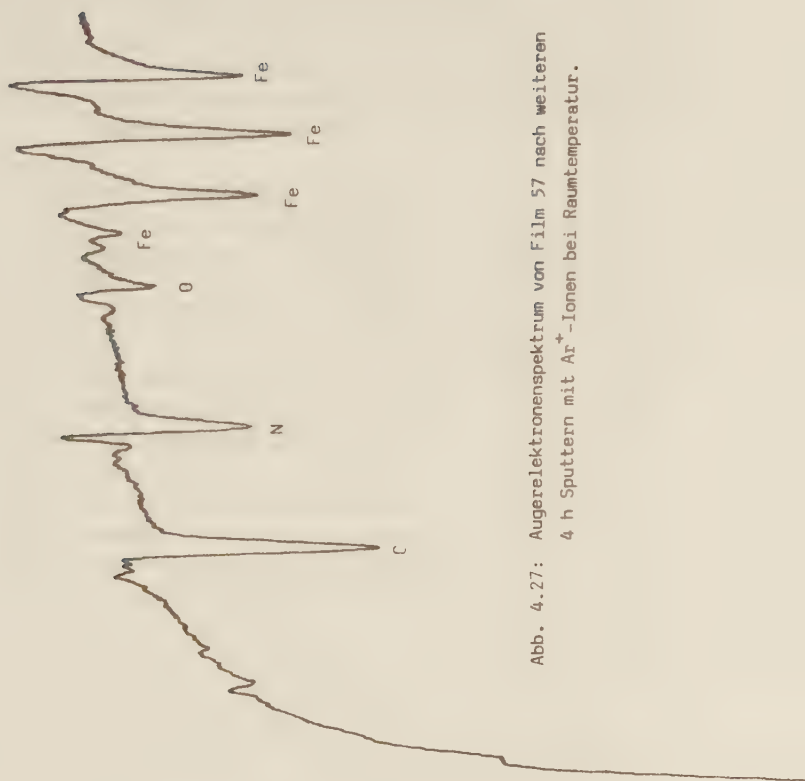


Abb. 4.27: Augerelektronenspektrum von Film 57 nach weiteren 4 h Sputtern mit Ar^+ -Ionen bei Raumtemperatur.

beit dienten (100)-Spaltflächen des kubisch-flächenzentrierten NaCl als Unterlage; auf Glas wachsen die Aufdampffilme des kubisch-raumzentrierten Eisens bevorzugt (110)-orientiert auf /125/. Letzteres gilt auch für die gut kristallisierte Metallschicht auf den Kochsalzkristallen, welche nach den angestellten Überlegungen auf der amorphen Metallschicht ohne direkten Kontakt zum Salz aufwachsen müßte. Die amorphe Struktur des Metalls könnte demnach dadurch zustande kommen, daß die ionogene Kochsalzunterlage dem Aufwachsen des Metalls in der gewohnten Vorzugsorientierung entgegenwirkt.

Augerelektronenspektren (AES), die empfindliche Informationen über die Oberflächenzusammensetzung liefern können, wurden von Film 57 aufgenommen /123/, der sich am Ende der Reaktion nicht zu Carbidgeumsetzt hatte. Im Gegensatz zu der Arbeit von Somorjai /94/ kommen neben dem intensitätsstarken Kohlenstoffsignal bei 271 eV auch die Fe-Banden bei 550 - 705 eV durch, wie in Abb. 4. 26 zu erkennen ist. Beim Transfer in die elektronenspektroskopische Untersuchungsapparatur gelangte die Probe an Luft, was die Anwesenheit von Sauerstoff und Stickstoff auf der Oberfläche erklärt. Nach dem Evakuieren der Apparatur wurde die Probe bei Raumtemperatur wiederholt mit Ar^+ -Ionenbombardement ausgesetzt. In zeitlichem Abstand registrierte Augerspektren lassen eine qualitative Tiefenprofilanalyse zu, wenn man annimmt, daß Fe und C etwa mit gleicher Wahrscheinlichkeit abgetragen werden. Abb. 4.27 gibt das unter identischen instrumentellen Bedingungen aufgenommene Spektrum der gleichen Probe wieder, wobei zwischen den Aufnahmen der Abb. 4.26 und 4.27 ein insgesamt vierstündiges Ionenbombardement liegt. Die Zunahme des Stickstoffsignals in Abb. 4.27 bei ca. 380 eV ist auf eine Undichtigkeit in der Sputtergasleitung zurückzuführen. Man erkennt, daß sich durch das sukzessive Abtragen der obersten Schichten die Intensität der C- und Fe-Signale zu Gunsten der letztgenannten ändert, was unter obiger Annahme bedeutet, daß sich im Innern der Probe weniger Kohlenstoff als in Oberflächennähe befindet. Weiter zeigt die Abb. 4.27, daß nach dem Sputterprozeß auf der nieder-

energetischen Flanke des C-Signals bei 271 eV eine Feinstrukturierung der Linienform auftritt, welche mit der von Bonzel /97/ vorgenommenen Klassifizierung von carbidischem Kohlenstoff im AES in Verbindung gebracht werden könnte. Um dies abzusichern, sind jedoch weitere elektronenspektroskopische Untersuchungen notwendig.

5. Hypothese des Reaktionsablaufes

Ziel dieses Kapitels ist die Entwicklung eines Gedankenmodells, mit dem der Reaktionsablauf beschrieben werden kann. Dieses Modell soll alle experimentell gewonnenen Erkenntnisse enthalten und plausibel erscheinen lassen. Es könnte dann als Grundlage für eine umfassende kinetische Beschreibung /124/ des Geschehens dienen. Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, daß weiteres experimentelles Material nötig ist, um den komplizierten Reaktionsablauf zu verstehen und um die hier formulierte Hypothese abzusichern oder zu widerlegen.

In der vorliegenden Arbeit wurden in mehr als fünfzig an dünnen Eisenfilmen durchgeführten Experimenten Informationen über den Verlauf der Boudouard-Reaktion sowie über deren Abhängigkeit von Temperatur, CO-Druck, Filmdicke und -beschaffenheit gewonnen. Die einzelnen Abhängigkeiten erwiesen sich als sehr gut reproduzierbar. Es fiel jedoch schwer, die zahlreichen gewonnenen Einzelerkenntnisse zu einem allgemein gültigen Reaktionsmechanismus zusammenzufassen. Einer der hierfür maßgebenden Gründe war sicherlich die Unkenntnis über das Schicksal des in der Reaktion entstehenden Kohlenstoffs, vor allem die Unkenntnis darüber, ob und in welchem Ausmaß es zur Carbidbildung kommt. Sollten Carbidphasen entstehen, so müßten zusätzliche Informationen über den Mechanismus und die Kinetik ihrer Bildung gewonnen werden, da auf Grund der Gleichsinnigkeit zwischen zeitlicher Widerstandsänderung und dem Verlauf der CO_2 -Produktion ein enger Zusammenhang zwischen Vorgängen im Festkörper und den in der Gasphase beobachtbaren Umsetzungen bestehen dürfte. Gegen Ende der Arbeit konnten verschiedene unbehandelte und in der Reaktion eingesetzte Katalysatorproben im Elektronenmikroskop und mit der Methode der Elektronenbeugung untersucht werden. Verglichen mit der Zahl der durchgeführten kinetischen Experimente ist der Anteil der an den Festkörpern ausgeführten Untersuchungen geringer. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse liefern jedoch zum Teil den Rahmen für ein Gedanken-

modell, mit dem sich auch die kinetischen Daten weitgehend erklären lassen.

Wie im Kap. 4.6 gezeigt wurde, kommt es nicht in allen Experimenten zu einer mengenmäßig bedeutenden und analytisch gut faßbaren Carbidbildung. Das Ausmaß der Umsetzung des Metalls zu Carbid scheint empfindlich von verschiedenen experimentellen Parametern abzuhängen. Zu den makroskopisch beobachtbaren und lenkbaren Reaktionsvariablen zählen neben der Temperatur und der Filmdicke auch der CO-Druck und die davon abhängige Kohlenstoffabscheidungsrate. Aufbauend auf den im Kap. 4.6 geschilderten Erkenntnissen wird versucht, eine Korrelation zwischen experimentellen Variablen, Widerstandsänderung, Reaktionsrate und Wahrscheinlichkeit der Carbidbildung herzustellen.

Fünf Experimente, die im Verlauf der vorliegenden Arbeit bei $T = 573 \text{ K}$ und $p_{\text{CO}} < 6 \text{ mbar}$ durchgeführt wurden, lieferten relative Widerstandsänderungen über 700 %. Bei gleicher Temperatur und gleicher Schichtdicke ändert sich der Widerstand nur um 180 - 280 %, wenn der CO-Druck den obengenannten Wert übersteigt. Mit Hilfe der Elektronenbeugung ist in Kap. 4.6 gezeigt worden, daß sich an einem Film aus der erstgenannten Gruppe nur Spuren von Carbiden gebildet hatten, während sich ein Katalysator aus der letztgenannten Versuchsreihe vollständig zu Carbid umgesetzt hatte. Am Ende der Reaktionen beträgt das Verhältnis der im Katalysator vorgelegten Eisenatome zur Zahl der gebildeten CO_2 -Moleküle für $p_{\text{CO}} < 6 \text{ mbar}$ und $d < 20 \text{ nm}$ 2,1 : 1, während es bei gleicher Schichtdicke und $p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$ bei 2,6 : 1 liegt.

Überträgt man das zunächst an zwei in der Elektronenbeugung untersuchten Vertretern der obengenannten Gruppen erhaltene Ergebnis auf alle Experimente, so muß man schließen, daß sich bei höherem CO-Druck überwiegend Carbid bildet, während dies bei niedrigerem CO-Druck nur in geringem Ausmaß erfolgt. Weiter wird postuliert, daß der Kohlenstoff bei niedrigem Druck in einer Modifikation an-

fällt, die im folgenden als "Graphit" bezeichnet wird. Diese Nomenklatur wird in Anlehnung an andere Autoren gewählt und dient zunächst nur dazu, die offensichtlich amorphe, sich dem Nachweis mit Beugungsmethoden entziehende Modifikation von auf diesem Weg leichter nachweisbarem Carbid zu unterscheiden.

Ordnet man die in den Reaktionen gemessenen Widerstandsänderungen den beiden Kohlenstoffmodifikationen zu, so ergibt sich, daß Carbidbildung offensichtlich mit einer geringeren Widerstandserhöhung verbunden ist als die Graphitabscheidung. Dieser zunächst überraschende Befund ist durchaus erklärbar. Im Kap. 4.6 wurde bereits erwähnt, daß der spezifische Widerstand des Zementits (Θ - Fe_3C) nur das Sechzehnfache des Widerstandes des metallischen Eisens beträgt. Auf Grund des ähnlichen strukturellen Aufbaues sollte sich die Leitfähigkeit der anderen Carbide in gleicher Größenordnung bewegen. Für die graphitische Komponente muß andererseits gefordert werden, daß sie in einer Form bzw. an einem Ort anfällt, in der sie bzw. an dem sie eine besonders starke Störung des Metallverbandes und damit dessen Leitfähigkeit bewirkt. Ein entsprechender Vorschlag liegt dem postulierten Reaktionsablauf zu Grunde. Bevor dies ausgeführt wird, sei nochmals daran erinnert, daß bei der Carburierung durch Kohlenwasserstoffzersetzung der Filmwiderstand nur um 160 - 180 % zunahm. Demnach sollte auch in diesen Experimenten bevorzugt Carbidbildung erfolgt sein.

Folgendermaßen könnte man sich den Reaktionsablauf vorstellen: Sowohl beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen als auch bei höherem CO-Druck ist die anfängliche Kohlenstoffabscheidungsrate größer als bei niedrigeren CO-Drücken. Dies führt zu einer hohen C-Konzentration an der Oberfläche und zu einer raschen Übersättigung der Metallkristallite mit Kohlenstoff. Als direkte Folge der hohen C-Konzentration an der Oberfläche ist bei 573 K die Bildung von χ - oder Θ -Carbidkeimen zu erwarten, die zu Kristalliten wachsen. Die Bildung dieser Spezies an der Oberfläche wurde bereits von Nagakura /74/ diskutiert. Der Übersättigung im Volumen kann das binäre System gleichfalls durch Carbidausscheidung ausweichen. Unter dem Druck der Eisenmatrix sollte auch dieser Vorgang bevorzugt an der Oberfläche und an Korngrenzen

erfolgen. Beide Prozesse erhöhen die Zahl der Störstellen in den für das Adsorptiv leicht zugänglichen Regionen. An den Störstellen erfolgt verstärkt dissoziative Adsorption von CO, was erhöhte C-Abscheidung und die Bildung weiterer Carbidkeime oder das Wachsen bereits vorhandener Partikel zur Folge hat. Die gebildete CO₂-Menge und der Filmwiderstand würden dann zunächst stärker als linear mit der Zeit anwachsen, wie es auch in den Experimenten zum Ausdruck kommt.

Es ist sinnvoll, bei niedrigeren CO-Drücken eine geringere C-Abscheidungsrate anzunehmen. Diese kann eine langsamere und eventuell geringere Übersättigung der Metallpartikel mit Kohlenstoff zur Folge haben, was gleichfalls wie die geringere C_{ad}-Konzentration an der Oberfläche die Bildung einer kleineren Zahl von Carbidkeimen bewirken könnte. Die entstehenden Keime wachsen nur dann zu Carbidkristalliten, wenn eine "kritische" Oberflächen- und Volumenkonzentration an C überschritten wird. Die Kristallite beschleunigen, wie oben ausgeführt, wiederum die CO-Dissoziation. Es ist deshalb vorstellbar, daß sich bei einer geringeren C-Konzentration bevorzugt die thermodynamisch stabilere Phase, also Graphit ausscheidet. Ein weiterer Weg zur Graphitbildung besteht darin, daß die im "statu nascendi" anfallenden C_{ad}-Partikel entlang der Oberfläche und den Korngrenzen diffundieren und sich zusammenlagern, ohne zuvor im Metall gelöst worden zu sein. Da Korngrenzen und Störstellen sowohl als aktive Zentren für die CO-Dissoziation als auch als die bevorzugten Orte des Ausscheidungsprozesses angesehen werden müssen, sollte sich der größte Anteil des Graphits dort niederschlagen. Nimmt man an, daß sich Graphit hauptsächlich zwischen einzelnen Eisenkristalliten anreichert, so muß er dort auf Grund seiner wesentlich schlechteren elektrischen Leitfähigkeit als "Isolator" angesehen werden. Mit steigender Anreicherung könnte er die einzelnen Metallkristallite auseinanderdrücken, was zu höheren Übergangswiderständen zwischen den Partikeln führt und was den Ladungsträgertransport in den dünnen Filmen zusätzlich behindert. Diese Vorstellungen machen die hohen Widerstandsänderungen im Falle niedriger CO-Drücke verständlich. Aber auch alle weiteren gemessenen

kinetischen Daten werden plausibel, wenn man zwei konkurrierende Wege für die Abreaktion des anfallenden Kohlenstoffs zuläßt und annimmt, daß eine hohe Kohlenstoffproduktionsrate die Carbidbildung, eine niedrige Abscheidungsrate die Graphitbildung begünstigen. Bevor dies gezeigt wird, sollen weitere, den Experimenten entnommene Kenntnisse genannt werden, die die Existenz des "Korn-grenzengraphits" fordern.

- Selbst wenn nur Spuren von Carbiden gebildet werden, scheiden sich an einem 15 nm dicken Film etwa $28 \cdot 10^{18}$ C-Atome ab. Nimmt man an, daß zur Vollbelegung der Oberfläche mit Graphit $2 \cdot 10^{15}$ C-Atome $\cdot \text{cm}^{-2}$ nötig sind, so reicht die genannte Menge zur Bildung von knapp 30 Monolagen. Legt man für die Filme einen Rauheitsfaktor von zwei zu Grunde, so sollten bereits 7 % der eigentlich abgeschiedenen Kohlenstoffmenge genügen, um die dissoziative CO-Adsorption am Metall zu blockieren und die Umsetzung zum Erliegen zu bringen.
- Da in den Augerspektren von katalytisch inaktiven Filmen (Abb. 4.25) deutliche Eisensignale auftreten, muß die Dicke der Graphitschicht, mit der die Oberfläche bedeckt ist, kleiner als 2 nm sein. Mit der üblicherweise anfallenden C-Menge (≈ 30 Monolagen) wird dieser Wert deutlich überschritten.
- Würde der Kohlenstoff in mehreren Lagen übereinander an der Oberfläche anfallen, so sollte man erwarten, daß nur die erste abgeschiedene Schicht die Leitfähigkeit des Metalls beeinflusst. Gerade in den Experimenten mit $p_{\text{CO}} < 6$ mbar steigt der Widerstand auch gegen Ende der Umsetzung stärker als linear mit der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge an (Abb. 4.13).
- Sollten die dünnen Metallfilme eine wesentlich höhere Löslichkeit für Kohlenstoff als das kompakte Material aufweisen, so müßte die hohe Fremdatomkonzentration eine deutliche Aufweitung der Gitterkonstanten /69/ bewirken. Die Röntgen- und Elektronen-

beugung liefern jedoch an nicht zu Carbid umgesetzten Filmen Gitterkonstanten, wie sie an unter identischen Bedingungen präparierten reinen Eisenfilmen erhalten werden und wie sie bereits von anderen Autoren /121, 125/ für solche Schichten publiziert wurden.

Die Erklärung der im Bereich $500\text{ K} \leq T \leq 573\text{ K}$ gefundenen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeiten von CO_2 -Bildung und Widerstandsänderung ist trivial, da es sich zumindest bei der CO -Dissoziation um einen Prozeß handelt, der einer Aktivierungsenergie bedarf. Der unterhalb 500 K gefundene Verlauf wurde in der vorliegenden Arbeit nicht näher analysiert. Das Ausmaß der bei den niedrigeren Temperaturen gemessenen Widerstandsänderungen ($\leq 200\%$) weist nach dem oben Ausgeführten auf Carbidbildung hin. Um die gefundene, wesentlich geringere Reaktivität verstehen zu können, müßte es sich dabei entweder um eine andere Spezies oder um einen anderen Bildungsmechanismus handeln.

Schwierigkeiten bereitete bisher das Verständnis der Druckabhängigkeit der maximalen CO_2 -Bildungsrate. Zunächst seien nochmals die experimentellen Ergebnisse in Erinnerung gerufen: Die Variation des CO -Druckes bei 573 K hatte ergeben, daß die maximale CO_2 -Bildungsrate für $p_{\text{CO}} \leq 8,5\text{ mbar}$ mit steigendem CO -Druck anwuchs, für $p_{\text{CO}} \geq 13\text{ mbar}$ mit weiter zunehmenden Druck wieder abnahm. Im Bereich $8,5\text{ mbar} \leq p_{\text{CO}} \leq 13\text{ mbar}$ liegen keine Experimente vor, das Maximum in der Druckabhängigkeit der Bildungsraten wird zunächst bei $p_{\text{CO}} \approx 10\text{ mbar}$ vermutet.

Das postulierte Reaktionsmodell fordert für den anfallenden Kohlenstoff zwei verschiedene Wege zur Abreaktion, deren relativer Anteil stark druckabhängig sein muß. Ausgehend von $p_{\text{CO}} = 10\text{ mbar}$ sollte man erwarten, daß sich mit sinkendem CO -Druck das Verhältnis zwischen Carbidbildung und Graphitabscheidung zu Gunsten des Letztgenannten verschiebt. Unterhalb 5 mbar überwiegt die Graphitabscheidung bei weitem. Mit Hinweis auf die hohen Widerstandsän-

derungen ($> 700 \%$) in diesen Experimenten war angenommen worden, daß die Graphitablagerung bevorzugt in Korngrenzen erfolgt. Dies muß zwangsläufig bedeuten, daß zum Zeitpunkt maximaler Rate ein mit sinkendem CO-Druck steigender Anteil der aktiven Zentren durch Graphitablagerung desaktiviert ist. Folgerichtig sinkt die maximale CO-Dissoziations- und CO_2 -Bildungsrate mit fallendem CO-Druck stärker als es die Druckabhängigkeit der Belegung erwarten läßt. Nach einem kinetischen Ansatz von Landes /31/, dem eine Langmuir-sche Adsorptionsisotherme für CO sowie eine quasistationäre CO- und O-Bedeckung zu Grunde liegen (vgl. Kap. 4.2.4), sollte die maximale Rate im Bereich niedriger Drücke proportional zu p_{CO} wachsen. Im Bereich $p_{\text{CO}} < 10$ mbar ergibt sich experimentell eine stärkere Druckabhängigkeit ($\sim p_{\text{CO}}^{1,5}$), was durch die im Modell postulierte Kontaminierung der aktiven Zentren verständlich wird.

Im Bereich $p_{\text{CO}} > 10$ mbar wird dem vorgeschlagenen Reaktionsmodell nach überwiegend Carbidbildung erwartet. Die Experimente liefern eine mit steigendem CO-Druck leicht sinkende ($\sim p_{\text{CO}}^{-0,35}$) Bildungsrate. Für hohe Drücke fordert der in Kap. 4.2.4 skizzierte kinetische Ansatz /31/ eine zu p_{CO}^{-1} proportionale Reaktionsgeschwindigkeit. Nochmals sei an die Abb. 4.11 erinnert, in der die bei den Gaszugaben registrierten Widerstandsänderungen als Funktion des eingesetzten CO-Druckes aufgetragen sind. Faßt man diesen Graphen als Adsorptionsisotherme auf, so kann man entnehmen, daß bei $p_{\text{CO}} > 10$ mbar bereits mit einer relativ hohen CO-Belegung gerechnet werden muß. Die gleiche Folgerung ist aus anderen Experimenten (Kap. 4.5.3.4) bereits für vollständig carburierte Filme und $p_{\text{CO}} \approx 6$ mbar gezogen worden. Die Carburierung dieser Filme erfolgte einmal mit Ethylen, das andere mal mit 7 mbar CO. Da die beobachteten Widerstandsänderungen unter 200 % blieben, sollten auch diese beiden Adsorbentien weitgehend als Carbid vorgelegen haben. Für die Diskrepanz zwischen der bei höherem Druck nach dem kinetischen Ansatz /31/ erwarteten ($\sim p_{\text{CO}}^{-1}$) und experimentell gefundenen ($\sim p_{\text{CO}}^{-0,35}$) Druckabhängigkeit der Bildungsrate finden sich leicht Erklärungen:

- a) Es ist durchaus möglich, daß der untersuchte Bereich 10 mbar < $p_{CO} < 40$ mbar gerade das Druckintervall repräsentiert, in welchem der Exponent in der Druckabhängigkeit (identisch mit der Reaktionsordnung in Bezug auf p_{CO}) auf negative Werte umschlägt. Der Exponent "-1" wird im kinetischen Ansatz für die Grenzwertbetrachtung $p_{CO} \rightarrow \infty$ erhalten, was experimentell erst bei noch höheren Drücken sinnvoll realisiert sein mag.
- b) Im kinetischen Ansatz von Landes /31/ besetzt der anfallende Kohlenstoff einen Teil der freien Oberflächenplätze, die somit dem Reaktionsgeschehen entzogen sind. Diese Annahme ist bei weitgehender Carbidbildung nicht mit experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen. Experimente an teilcarburierten Filmen, die in Kap. 4.5.2 beschrieben wurden, hatten zum Ergebnis, daß an durch Teilcarburierung aktivierten Oberflächen eine raschere CO-Dissoziation als am reinen Metall erfolgt, was auf eine erhöhte Anzahl aktiver Zentren und nicht auf eine zunehmende Desaktivierung der Oberfläche schließen läßt. Sowohl am teilcarburierten Film als auch im Druckbereich $p_{CO} > 10$ mbar muß überwiegende Carbidbildung angenommen werden.

Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß es schwierig ist, die Druckabhängigkeit der Reaktionsrate über den gesamten Druckbereich in einem einzigen kinetischen Ansatz zu beschreiben, da man annehmen muß, daß sich die chemische und physikalische Beschaffenheit der Katalysatoroberflächen ebenfalls mit dem CO-Druck ändert.

Die experimentell gefundene Schichtdickenabhängigkeit kann ebenfalls gut mit dem postulierten Ansatz in Übereinstimmung gebracht werden. Filme dünner als 30 nm sollten aus einer einzigen Kristallitlage aufgebaut sein /121, 125/, so daß der mittlere Kristallitdurchmesser senkrecht zur Oberfläche $D_{\perp}$ gleich der Schichtdicke d gesetzt werden kann. Bei 573 K ist die mittlere Ausbreitung der Kristallite parallel zur Oberfläche $D_{\parallel} > D_{\perp}$, jedoch sinkt $D_{\parallel}$ mit fallender Schichtdicke. Zwangsläufig erhöht sich dann die Korn-

grenzendichte. Die rasch einsetzende Reaktion bei $d \leq 10$ nm wird verständlich, da die größere Korngrenzendichte eine höhere Kohlenstoffabscheidungsrate und die schnellere Bildung einer vermehrten Anzahl von Carbidkeimen erzwingt. Das Vorliegen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit bis zum abrupten Abbrechen der Reaktion und die vergleichsweise geringe Widerstandsänderung von 150 % bei $d = 8,5$ nm zeigen, daß bis zu diesem Zeitpunkt nahezu ausschließlich Carbidbildung stattgefunden haben dürfte. Wird die Filmdicke über 50 nm erhöht, so wachsen $D_{||}$ und $D_{\perp}$ nicht mehr linear mit d an. Der Film besteht aus mehreren übereinander liegenden Kristallitschichten, für die aber wieder $D_{||} > D_{\perp}$ gilt. Damit sinkt die Korngrenzendichte mit steigendem d , im Experiment gibt sich dies in einer anfänglich langsameren Rate zu erkennen.

Erklärt werden muß noch der experimentelle Befund, daß sich Filme mit $d \geq 50$ nm trotz entsprechend hohem CO-Druck nicht vollständig zu Carbid umsetzen. Die geringere Korngrenzendichte mag zunächst zu einer weniger starken und langsamer erfolgenden Übersättigung der Kristallite mit Kohlenstoff führen. Entsprechend kleiner ist die Anzahl der sich bildenden Carbidkeime. Es kann angenommen werden, daß sich im Verlauf der Reaktion bestenfalls die oberste Kristallitlage des Metallfilms zu Carbid umsetzt. Als Begründung hierfür sei angeführt, daß sowohl die mit einer Volumenzunahme verbundene Carbidbildung als auch deren Konkurrenzreaktion (Graphitabscheidung) das Vordringen der C_{ad} -Partikel zu tieferliegenden Schichten über Korngrenzendiffusion mit zunehmender Reaktionszeit immer stärker behindern müssen. Dies führt einerseits zu einem Kohlenstoffstau in Oberflächennähe mit nachfolgender irreversibler Graphitbildung, andererseits erreichen nur noch unbedeutende Kohlenstoffmengen die unteren Kristallitlagen. Dort bleibt die metallische Leitfähigkeit ungestört. Nimmt man weiter an, daß das Eindringen des Kohlenstoffs in einen bereits mit einer mehrere nm dicken Carbidschicht umgebenen Eisenkristallit ebenfalls erschwert erfolgt, so kann man sich sogar vorstellen, daß es selbst in der obersten Kristallitlage zu einer unvollständigen

Carbidbildung kommt. Wiederum wäre Graphitbildung an der Oberfläche die nötige Konsequenz. Diese Modifikation kontaminiert nicht nur die aktiven Zentren für den CO-Zerfall, sondern ist selbst für jede Weiterreaktion (z. B. Carbidbildung) inert. So wird verständlich, warum die maximal gebildete CO_2 -Menge für $d > 30 \text{ nm}$ nicht mehr linear mit d wächst und warum auch die beobachtbaren Widerstandsänderungen unter den üblichen Werten bleiben.

Zusammenfassend ist für die bei 573 K und $p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$ untersuchte Schichtdickenabhängigkeit zu erwarten, daß die Boudouard-Reaktion zum Erliegen kommt, wenn das gesamte Metall zu Carbid umgesetzt ist (bevorzugt bei $d < 30 \text{ nm}$) und / oder wenn die Kristallite der obersten Schicht von Graphit "umhüllt" sind (letzteres überwiegt bei $d > 30 \text{ nm}$ zunehmend).

Das postulierte Modell kann auch verwendet werden, um die in Kap. 4.5.2 geschilderte und in Abb. 4.18 dargestellte Reaktion verständlich zu machen. Hier wurde das Verhalten von CO an einem teilweise carburierten Film studiert. Die Präcarburierung durch Ethylenzerersetzung erfolgte schnell, die relativ geringe Widerstandsänderung deutet auf nahezu ausschließliche Carbidbildung hin. Das nachfolgend zugegebene CO findet eine aktivierte Oberfläche mit zahlreichen Carbidkristalliten vor, was die spontan einsetzende Boudouard-Reaktion verstehen läßt. Der anfangs größere Beitrag der CO-Zersetzung zur Widerstandsänderung im Vergleich zur Kohlenwasserstoffzerersetzung zeigt erneut, daß der jetzt anfallende Kohlenstoff nicht nur zum weiteren Wachstum der Carbidkristallite beiträgt, sondern daß die Abscheidung von Korngrenzengraphit als mögliche Parallelreaktion mit diskutiert werden muß.

Wird versucht, den Ablauf der Boudouard-Reaktion in einem kinetischen Ansatz zu beschreiben, so kann auf die bereits in Kap. 4.2.2 formulierten Reaktionsgleichungen <4.3> bis <4.10> zurückgegriffen werden. Zu einem qualitativen Vergleich der nötigen Geschwindigkeitskonstanten untereinander können die experimentellen

Ergebnisse herangezogen werden. Diese machen deutlich, daß die CO-Adsorption und die CO₂-Bildung schnell erfolgende Prozesse sind und die CO-Dissoziation der langsamste Teilschritt ist. Die stationäre O_{ad}-Belegung darf wesentlich kleiner als eins angesetzt werden. Da auch die Konzentration der Oberflächenspezies C_{ad} durch schnelle, irreversible Folgeprozesse (Carbid- bzw. Graphitbildung) niedrig gehalten wird, ist die Rekombinationsrate von C_{ad} und O_{ad} im Vergleich zur Reaktionsrate vernachlässigbar. Wesentlich kleiner als eins dürfte auch die Bedeckung mit molekularem CO₂ sein, sofern dieses Molekül überhaupt an der Oberfläche existent ist. Zieht man weiter das vorgeschlagene Reaktionsmodell in Betracht, so sollten für den anfallenden Kohlenstoff C_{ad} folgende Reaktionsmöglichkeiten nebeneinander bestehen: Carbidbildung an der Oberfläche nach Gl. <4.9>, Graphitbildung an der Oberfläche nach Gl. <4.10>, Lösung im Metall nach Gl. <4.7>, Ausscheidung aus der binären Lösung als Carbid nach Gl. <4.8> und Ausscheidung aus der gelösten Phase als Graphit nach Gl. <5.1>



Der relative Anteil der möglichen Reaktionswege hängt empfindlich von den verschiedensten experimentellen Parametern ab. Die Versuche zeigen, daß sich die Variation des CO-Druckes bei 573 K und $d < 20 \text{ nm}$ in den relativen Anteilen von Carbid- und Graphitbildung niederschlägt. Ob der Kohlenstoff bei $p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$ und $d < 20 \text{ nm}$ direkt an der Oberfläche oder über die gelöste Phase zu Carbid abreagiert, scheint von der Temperatur beeinflußt zu werden. Bei $T \geq 500 \text{ K}$ kann Reaktion an der Oberfläche, bei $T < 500 \text{ K}$ aus der gelösten Phase heraus angenommen werden. Neben diesen Abhängigkeiten kann der Einfluß weiterer, schlechter zu kontrollierender Variablen (z. B. Filmbeschaffenheit, -struktur, -porosität) nicht ausgeschlossen werden. Die Carbid- und Graphitbildungsschritte müssen als irreversibel betrachtet werden, da sich nach erfolgter Reaktion über beliebig lange Zeit konstante und nach wiederholten Abkühl- und Aufheizzyklen reproduzierbare Katalysatorwiderstände ergeben.

Im Rahmen der hier angestellten Untersuchungen zur Boudouard-Reaktion spielen die in <4.12> bis <4.14> formulierten Umsetzungen (Metalloxidation) eine vernachlässigbare Rolle.

Da sich die chemische und physikalische Beschaffenheit der Filme im Lauf der Reaktion als Funktion verschiedener Parameter ändert, fällt es schwer, den Reaktionsverlauf mit einem einzigen kinetischen Ansatz zu beschreiben. In Anlehnung an die Versuchsergebnisse sollte deshalb das Geschehen in vier, durch experimentelle Parameter abgegrenzte Bereiche unterteilt werden:

a) $T \geq 500 \text{ K}$, $p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$, $d < 20 \text{ nm}$.

Nach der CO-Adsorption und -Dissoziation erfolgt schnelle Bildung von Carbidkeimen an der Oberfläche, welche parallel und senkrecht zur Oberfläche zu Kristalliten wachsen. Carbidkristallite katalysieren die CO-Dissoziation und/oder den C-Abtransport besser als das reine Metall. Maximale Rate in der CO-Dissoziation und CO_2 -Bildung wird erreicht, wenn die gesamte Oberfläche zu Carbid umgesetzt ist und sich die Carbidbildung nach innen noch fortpflanzen kann. Als Parallelreaktion läuft Graphitbildung an der Oberfläche ab, deren Rate zunächst gegenüber der Carbidbildungsgeschwindigkeit vernachlässigbar ist. Sie wird erst von Bedeutung, wenn die Carbidbildungsrate wegen "Metallmangels" sinkt. Wenn die Oberfläche mit Graphit bedeckt ist, ist die weitere CO-Dissoziation unterbunden.

b) $T > 500 \text{ K}$, $p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$, $d > 20 \text{ nm}$.

Es gilt der gleiche Reaktionsablauf wie in a). Da Carbidbildung an der Oberfläche erfolgt, setzt sich bei dickeren Filmen nur die oberste Kristallitlage zu Carbid um. Weil die Kristallitgröße senkrecht zur Oberfläche nicht linear mit der Filmdicke wächst, nehmen sowohl die Zeitspanne, in der die maximale Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden kann, als auch die insgesamt gebildete CO_2 -Menge nicht linear mit der Filmdicke zu.

- c) $T > 500 \text{ K}$, $p_{\text{CO}} < 6 \text{ mbar}$, $d < 20 \text{ nm}$.

Carbidbildung und Graphitabscheidung sind von Beginn an von vergleichbarer Geschwindigkeit. Es bildet sich eine geringere Anzahl von beschleunigend wirkenden Carbidkristalliten, die langsamer wachsen. Carbid- und Graphitbildung erfolgen irreversibel an der Oberfläche und in Korngrenzen. Das Verhältnis von Carbid- und Graphitbildungsrate verschiebt sich mit zunehmender Reaktionszeit zu Gunsten der letzteren, da die zur Verfügung stehende Metallteilchenzahl durch Carbidbildung oder Umhüllung mit einer passivierenden Graphitschicht sinkt.

- d) $T < 500 \text{ K}$, $p_{\text{CO}} > 6 \text{ mbar}$, $d < 20 \text{ nm}$.

Nach CO-Adsorption und -Dissoziation löst sich der Kohlenstoff im Metall, Carbidbildung findet im Innern und nicht an der Oberfläche statt, so daß keine Beschleunigung der Reaktion erfolgen kann. Wiederum ist die Graphitabscheidung im Vergleich zur Carbidbildung wesentlich langsamer. Die Reaktionsrate ist somit zu Beginn maximal. Sie sinkt mit fortschreitender Reaktion, da die Metallkonzentration abnimmt. Damit steigt das Verhältnis von Graphit- und Carbidbildungsrate und der Grad der Oberflächen-desaktivierung durch Graphitabscheidung nimmt zu. Vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Carbid verhindert weitere CO-Dissoziation.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals im hiesigen Arbeitskreis versucht, die Vorteile der UHV-Meßtechnik zur Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen einzusetzen. Hierzu werden die apparativen und experimentellen Voraussetzungen geschaffen, um unter statischen Bedingungen ablaufende Umsetzungen verfolgen zu können. Es wird ein Meßverfahren entwickelt, das es ermöglicht, simultan und in situ Änderungen der Gasphasenzusammensetzung mit Hilfe quantitativer Massenspektroskopie und Vorgänge im Festkörper bzw. an dessen Oberfläche über Leitfähigkeitsmessungen zu studieren. Die bisher zur Verfolgung von Adsorptionsprozessen verwendete Widerstandsmessung bewährt sich hier auch beim Studium des Reaktionsgeschehens. Ergänzend werden reine und eingesetzte Katalysatoren im Elektronenmikroskop (REM und TEM), in Röntgen- und Elektronenbeugung und mit der Augerelektronenspektroskopie untersucht.

Als Katalysatoren finden im UHV erzeugte hochreine Eisenaufdampffilme der Dicke $8 \text{ nm} \leq d \leq 237 \text{ nm}$, aber auch gezielt oxidierte bzw. carburierte Schichten Verwendung. Als untersuchte Modellreaktion dient die Umsetzung von CO zu CO_2 und Kohlenstoff im Bereich $450 \text{ K} \leq T \leq 573 \text{ K}$ und $1 \text{ mbar} \leq p_{\text{CO}} \leq 36 \text{ mbar}$ (Boudouard-Reaktion). Zur Absicherung der Aussagen zur Kinetik und zum Mechanismus der Umsetzung werden auch die CO_2 -Bildung aus CO und O_2 , das Verhalten von CO_2 , die Einwirkung von Wasserstoff und die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen herangezogen.

Bei Temperaturen $T > 500 \text{ K}$ findet man eine anfänglich mit der Zeit zunehmende CO_2 -Bildungsrate, die einen Maximalwert durchläuft und sich je nach Schichtdicke abrupt oder asymptotisch dem Wert Null nähert, noch bevor sich das Boudouard-Gleichgewicht in der Gasphase eingestellt hat. Sowohl die anfängliche als auch die maximale Bildungsrate zeigen bis 573 K die typische Temperaturabhängigkeit aktivierter Prozesse. Die Aktivierungsenergie zum Zeitpunkt maximaler Bildungsrate wird zu $45 \pm 11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Erstmals wird unterhalb 500 K ein vollkommen anderer Reaktionsverlauf ge-

funden, bei dem die CO_2 -Bildungsrate zu Beginn maximal ist und monoton mit der Reaktionszeit fällt.

Für $p_{\text{CO}} > 6$ mbar zeigen die Widerstandsänderungen als Funktion der Zeit für alle untersuchten Temperaturen einen zur Zeitabhängigkeit der gebildeten CO_2 -Menge synchronen und gleichsinnigen Verlauf. Hierin wird ein enger Zusammenhang zwischen den in der Gasphase beobachteten Umsetzungen und den Umwandlungen im Festkörper gesehen und diskutiert. Das Ausmaß der Leitfähigkeitsänderungen läßt auf Carbidbildung schließen.

Die Variation der Filmdicke macht sich stark in der anfänglichen, jedoch kaum in der maximalen CO_2 -Bildungsrate bemerkbar. Eine Erhöhung der Filmdicke bringt eine Zunahme der insgesamt gebildeten CO_2 -Menge, jedoch wächst letztere für dickere Filme als 30 nm nicht mehr linear mit der Eisenmenge an. Diese Ergebnisse werden mit der Schichtdickenabhängigkeit der Korngrenzendichte und jener der Kristallitabmessungen parallel und senkrecht zur Oberfläche erklärt. Die entsprechenden Leitfähigkeitsänderungen sowie Daten aus den TEM-Aufnahmen und aus der Röntgenbeugung unterstützen diese These.

Sowohl die anfängliche als auch die maximale CO_2 -Bildungsrate steigen mit zunehmendem CO-Druck bis 10 mbar und sinken bei höherem Druck wieder leicht ab. Ausmaß und Verlauf der zeitlichen Änderung von Widerstand und CO_2 -Menge lassen annehmen, daß bei höherem Druck im Festkörper andere Umsetzungen ablaufen als bei niedrigerem Druck. Elektronenbeugungsuntersuchungen zeigen, daß ein bei niedrigem Druck eingesetzter Katalysator seinen metallischen Charakter bewahrt, während ein anderer bei höherem Druck zu Carbid umgesetzt wird. Um die hier höheren Widerstandszunahmen zu erklären, wird postuliert, daß sich bei niedrigem Druck graphitischer Kohlenstoff in Korngrenzen anreichert. Wegen ihres amorphen Aufbaues entzieht sich diese Modifikation dem experimentellen Nachweis durch Röntgen- und Elektronenbeugung.

Der zu Beginn der Reaktion beobachtbare konkave Verlauf der gebildeten CO_2 -Menge und der Widerstandsänderung als Funktion der Zeit ist stärker ausgeprägt, wenn der CO-Druck und die Temperatur erniedrigt werden, letztere aber über 500 K bleibt oder wenn die Filmdicke erhöht wird. Bei Schichtdicken über 50 nm tritt er in der Widerstandsänderung jedoch nicht mehr auf. Es handelt sich um einen echten autokatalytischen Effekt, für den die anfängliche Bildung von Carbidkeimen und -kristalliten verantwortlich gemacht werden kann, wie sich mit Hilfe der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zeigen läßt. Die maximale CO_2 -Bildungsrate steigt mit zunehmender Temperatur, mit dem CO-Druck (bis $p_{\text{CO}} = 10$ mbar) und erweist sich als nahezu unabhängig von der Filmdicke. Die am Ende der Umsetzung vorliegende CO_2 -Menge ist unabhängig von der Temperatur, weitgehend unabhängig vom CO-Druck und kann nur durch eine Erhöhung der Filmdicke gesteigert werden.

Die Reaktion kommt zum Erliegen, wenn das Metall zu Carbid umgesetzt ist und/oder wenn die zur dissoziativen CO-Adsorption geeigneten Zentren durch Graphit blockiert sind. Die Inhibierung der CO-Dissoziation an diesen Katalysatoren läßt sich durch Zugabe von Sauerstoff beweisen, da dann die Bildung der äquivalenten CO_2 -Menge erfolgt.

Durch die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen kann gezeigt werden, daß die gemessenen Widerstandsänderungen ausschließlich auf die Abscheidung von Kohlenstoff zurückzuführen sind. Die Oberfläche anoxidierten Filme wird zunächst durch CO reduziert, bevor die Boudouard-Reaktion einsetzen kann. Im Rahmen der gewählten experimentellen Bedingungen ist die stationäre O_{ad} -Bedeckung in den Boudouard-Reaktionen wesentlich kleiner als eins.

Selbst bei hohem CO_2 -Partialdruck ist der Einfluß dieses Gases auf die Umsetzung von CO gering und muß eher der hindernden Wirkung seiner Dissoziationsprodukte auf die CO-Adsorption und -Dissoziation zugeschrieben werden. Falls diese Komponente überhaupt an

der Oberfläche existent ist, muß auch ihr Bedeckungsgrad in der Reaktion wesentlich kleiner als eins sein.

Ein Vergleich der Sauerstoffeinwirkung an carburierten Filmen bei CO-An- bzw. Abwesenheit macht deutlich, daß an diesen Katalysatoren mit einer hohen Belegung an molekularem CO gerechnet werden muß. Die Rekombinationsrate von C_{ad} und O_{ad} ist selbst bei hohen Bedeckungen mit diesen Atomen im Vergleich zur CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein.

Wasserstoffzugaben nach erfolgter Boudouard-Reaktion führen zu geringen Widerstandsabnahmen, doch übersteigen die Partialdrücke der Produkte die Nachweisgrenze nicht. Auch diese Beobachtung steht mit einer Passivierung der Katalysatoren im Einklang.

Bei der Beschreibung der untersuchten Reaktion durch einen kinetischen Ansatz muß berücksichtigt werden, daß die CO-Dissoziation oder ein sie beeinflussender Prozeß den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt repräsentieren. Neben geringen stationären Konzentrationen für O_{ad} und $CO_{2\ ad}$ gilt weiter, daß auch der entstehende Kohlenstoff C_{ad} in schnellen, irreversiblen Folgereaktionen abregagieren kann. Die Experimente zeigen, daß anfänglich die molekulare CO-Adsorption durch eine Isotherme beschrieben werden kann, die einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme ähnlich ist. Da sich sowohl die chemische als auch die physikalische Beschaffenheit der Katalysatoren im Verlauf der Reaktion ändert, ist die Annahme einer über die gesamte Reaktionszeit gültigen Adsorptionsisotherme nicht gerechtfertigt. Dies erschwert die Formulierung eines allgemein geltenden kinetischen Ansatzes wesentlich.

Die Experimente liefern einige Hinweise dafür, daß zumindest die CO_2 -Bildung aus CO und O_2 nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erfolgt, jedoch kann ein Eley-Rideal-Prozeß nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Literaturverzeichnis

- /1/ O. Boudouard
Bull. Soc. Chim. 21 (1899) 465, 713; 25 (1901) 227, 833.
- /2/ R. F. Hochman
Proc. Div. Refining, Amer. Petrol. Inst. 46 (1966) 331.
- /3/ F. Fischer und H. Tropsch
Brennst.-Chem. 7 (1926) 97.
- /4/ H. H. Storch, H. Golumbic und R. B. Anderson
The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, Wiley,
New York 1957.
- /5/ M. A. Vannice
Catal. Rev.-Sci. Eng. 14(2) (1976) 153.
- /6/ Autoren-Team
Rohstoff Kohle, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- /7/ H. J. Donald
An Annotated Bibliography, Mellon Inst. Res., 1956.
- /8/ L. J. E. Hofer
in Catalysis (ed. P. H. Emmett) Vol. IV, S. 373, Reinhold,
New York 1956.
- /9/ J. P. Reymond, P. Mériaudeau, S. J. Teichner und B. Pommier,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1 (1981) 173.
- /10/ G. Wedler und H. Körner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 283.
- /11/ W. M. H. Sachtler
Chem. Ing. Tech. 54 (1982) 901.
- /12/ V. Ponec
Catal. Rev.-Sci. Eng. 18 (1978) 151.
- /13/ M. E. Dry
in Catalysis (ed. J. R. Anderson and M. Boudart), Vol. 1,
S. 159, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- /14/ H. Kölbel und H. Hammer
Brennst.-Chem. 45 (1964) 212.

- /15/ G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths,
London 1976.
- /16/ H. Körner
Diplomarbeit, Erlangen 1980.
- /17/ M. Wutz, H. Adam und W. Walcher
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Vieweg-Verlag,
Braunschweig 1982.
- /18/ P. H. Dawson (Herausgeber)
Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications,
Elsevier, Amsterdam 1976.
- /19/ Herrn E. Wallner und den Mitarbeitern der feinmechanischen
Werkstatt sei für die mühevollen Arbeit gedankt.
- /20/ M. Ritter
Dissertation, Erlangen 1976.
- /21/ H. Papp
Diplomarbeit, Erlangen 1969.
- /22/ M. Brenk
Diplomarbeit, Erlangen 1978.
- /23/ Selected Mass Spectral Data
American Petroleum Institute, Research Project 44 and
Thermodynamics Research Center, New York 1962.
- /24/ Vacuum Generators
Cracking pattern calculator, Pub. No. 03-117.
- /25/ G. Wedler
Lehrbuch der Physikalischen Chemie, S. 687, Verlag Chemie,
Weinheim 1982.
- /26/ loc. cit. /25/, S. 711.
- /27/ Leybold-Heraeus
Gebrauchsanweisung für Ionenzerstäuberpumpen, GA 443.
- /28/ W. Spieß
persönliche Mitteilung.
- /29/ D. Borgmann
Dissertation, Erlangen 1972.

- /30/ H. Wenzel
Dissertation, Hannover 1968.
- /31/ H. Landes
unveröffentlichte Ergebnisse
- /32/ R. Belcher und C. L. Wilson
New Methods of Analytical Chemistry, S. 295, London 1964.
- /33/ D'Ans-Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl. Bd. I,
S. 88, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- /34/ H. G. Zachmann
Mathematik für Chemiker, S. 545, Verlag-Chemie, Weinheim 1972.
- /35/ Autorenkollektiv
Reaktionstechnik I, VEB Verlag für Grundstoffindustrie,
S. 87, Leipzig 1965.
- /36/ Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band IV/2b, S. 327,
Springer-Verlag, Berlin 1964.
- /37/ W. Draxler
Dissertation, Erlangen 1980.
- /38/ H. Papp
Habilitationsschrift, Erlangen 1979.
- /39/ M. A. Vannice
in Catalysis (ed. J. R. Anderson und M. Boudart), Vol. 3,
S. 139, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- /40/ C. K. Rofer de Poorter
Chem. Rev. 81 (1981) 447.
- /41/ G. Wedler, K. G. Colb, G. Mc Elhiney und W. Heinrich
Appl. Surface Sci. 2 (1978) 30.
- /42/ W. Andreoni und C. M. Varma
Phys. Rev. B 23 (2) (1981) 437.
- /43/ G. Rau
Dissertation, Erlangen 1983.
- /44/ J. Ertel
Dissertation, Erlangen 1978.

- /45/ C. R. Brundle
IBM J. Res. Develop. 22 (3) (1978) 235.
- /46/ K. Kishi und M. W. Roberts
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 71 (1975) 1715.
- /47/ M. Textor, I. D. Gay und R. Mason
Proc. Roy. Soc. London A 356 (1977) 37.
- /48/ J. Benziger und R. J. Madix
Surface Sci. 94 (1980) 119.
- /49/ I. N. Rhodin und C. F. Brucker
Sol. State Comm. 23 (1977) 275.
- /50/ J. B. Benziger und R. J. Madix
Surface Sci. 115 (1982) 279.
- /51/ L. Gonzalez, R. Miranda und S. Ferrer
Surface Sci. 119 (1982) 61.
- /52/ D. O. Brennan und D. O. Hayward
Phil. Trans. Roy. Soc. A 258 (1965) 375.
- /53/ A. C. Collins und B. M. W. Trapnell
Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 1476.
- /54/ K. Yoshida und G. A. Somorjai
Surface Sci. 75 (1978) 46.
- /55/ W. Spieß
Dissertation, Erlangen 1983.
- /56/ R. Dziembaj und G. Wedler
in Vorbereitung
- /57/ S. Brunauer und P. H. Emmett
J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1732.
- /58/ M. Brenk
Dissertation, Erlangen 1982.
- /59/ loc. cit. /33/ S. 964.
- /60/ Herrn L. Bzirsky (Institut für Anorganische Chemie) sei für
die Durchführung der Analysen gedankt.
- /61/ W. Heinrich
Dissertation, Erlangen 1978.
- /62/ G. Wedler
Z. Phys. Chem. N. F. 27 (1961) 388.

- /63/ G. Alshorachi
Dissertation, Erlangen 1979.
- /64/ K. Jagannathan, A. Srinivasan, M. S. Hedge und C. N. R. Rao
Surface Sci. 99 (1980) 309.
- /65/ M. Grunze und P. A. Dowben
J. Electr. Spec. Rel. Phen., im Druck
- /66/ E. Houdremont
Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Aufl., 1. Band, S. 122,
Springer-Verlag, Berlin 1956.
- /67/ A. E. Vol
Handbook of Binary Metallic Systems, Vol. 2, S. 400, Israel
Program for Scientific Translations, Jerusalem 1967.
- /68/ J. Chipman
Met. Trans. 3 (1972) 55.
- /69/ E. Fromm und E. Gebhardt (Herausgeber)
Gase und Kohlenstoff in Metallen, S. 179, Springer-Verlag 1976.
- /70/ T. Y. Kossolapova
Carbides, S. 171, Plenum Press, New York 1971.
- /71/ L. J. E. Hofer und E. M. Cohn
J. Chem. Phys. 18 (1950) 766.
- /72/ O. Krisement
Arkiv for Fysik 7 (1953) 353.
- /73/ L. J. E. Hofer, E. M. Cohn und W. C. Peebles
J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 189.
- /74/ S. Nagakura
J. Phys. Soc. Japan 14 (1959) 186.
- /75/ H. A. Bahr und V. Jessen
Ber. d. chem. Ges. 66 (1938) 1238.
- /76/ L. C. Browning, T. W. De Witt und P. H. Emmett
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4211.
- /77/ G. Hägg
Z. Krist. 89 (1934) 92.
- /78/ V. J. Kehrner und H. Leidheiser
J. Phys. Chem. 58 (1954) 550.
- /79/ H. Matsumoto und C. O. Bennett
J. Catal. 53 (1978) 331.

- /80/ J. Taylor
Iron Steel Inst. 184 (1956) 1.
- /81/ P. L. Walker, J. F. Rakszawski und G. R. Imperial
J. Phys. Chem. 63 (1959) 140.
G. D. Renshaw, C. Roscoe und P. L. Walker
J. Catal. 18 (1970) 164.
- /82/ T. F. Berry, R. N. Ames und R. B. Snow
J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 308.
- /83/ W. R. Davis und G. R. Rigby
Trans. Brit. Ceram. Soc. 53 (1954) 511.
- /84/ E. T. Turkdogan und J. V. Vinters
Met. Trans. 5 (1974) 11.
- /85/ A. Juliard, R. Rayet und A. Lude'
Discussions Faraday Soc. 4 (1948) 193.
- /86/ H. Tutiya
Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 10 (1929) 69.
- /87/ W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hennaut und J. Waty
Carbon 7 (1969) 47.
- /88/ I. C. Tsao, Kun Li und W. O. Philbrook
Can. Metall. Q. 16 (1977) 93.
- /89/ J. A. Amelse, J. B. Butt und L. H. Schwartz
J. Phys. Chem. 82 (1978) 558.
- /90/ G. J. Raupp und W. N. Delgass
J. Catal. 58 (1979) 361.
- /91/ J. W. Niemandsverdriet, A. M. van der Kraan, W. L. van Dijk
und H. S. van der Baan
J. Phys. Chem. 84 (1980) 3363.
- /92/ G. B. Raupp und W. N. Delgass
J. Catal. 58 (1979) 337, 348.
- /93/ J. P. Reymond, P. Mérieudeau, B. Pommier und C. O. Bennett
J. Catal. 64 (1980) 163.
J. P. Reymond, P. Mérieudeau und S. J. Teichner
J. Catal. 75 (1982) 39.
- /94/ D. J. Dwyer, K. Yoshida und G. A. Somorjai
Advances in Chemistry (ed. E. L. Kugler and F. W. Steffgen)
No. 178, S. 65, American Chemical Society 1979.

- /95/ G. L. Ott, T. Fleisch und W. N. Delgass
J. Catal. 65 (1980) 253.
- /96/ H. H. Podgurski, J. T. Kummer, T. W. De Witt und P. Emmett
J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5382.
- /97/ H. J. Krebs und H. P. Bonzel
Surface Sci. 88 (1979) 269; 91 (1980) 499.
- /98/ M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff und C. S. van H. Botha
J. Catal. 17 (1970) 347.
- /99/ R. Gerdes
Dissertation, Hannover 1963.
- /100/ P. Wißmann
Springer Tracts in Modern Physics, Bd. 77, Springer-Verlag,
Berlin 1975.
- /101/ P. B. Tottrup
J. Catal. 42 (1976) 29.
- /102/ S. van Ho und P. Harriott
J. Catal. 64 (1980) 272.
- /103/ S. R. Kelemen, A. Kaldor und D. J. Dwyer
Surface Sci. 121 (1982) 45.
- /104/ G. Alshorachi
unveröffentlichte Ergebnisse
- /105/ G. V. Samsonov und G. L. Zhunkovskii
Soviet powder metallurgy and metal ceramics 12 (1973) 797.
- /106/ R. J. Madix
in The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenous
Catalysis (ed. D. A. King and D. P. Woodruff), Vol. 4, S. 1,
Elsevier, Amsterdam 1982.
- /107/ B. J. Cooper und D. L. Trimm
J. Catal. 62 (1980) 35.
- /108/ C. A. Bernardo und L. S. Lobo
J. Catal. 37 (1975) 267.
- /109/ J. G. Mc Carty und R. J. Madix
Surface Sci. 54 (1976) 21.
- /110/ M. Kiskinova und D. W. Goodman
Surface Sci. 109 (1981) L 555.

- /111/ K. A. Prior, K. Schwaha und R. M. Lambert
Surface Sci. 67 (1977) 393.
- /112/ D. J. Dwyer und G. A. Somorjai
J. Catal. 52 (1978) 291.
- /113/ T. Engel und G. Ertl
loc. cit. /106/, S. 73.
- /114/ H. P. Boehm
Carbon 11 (1973) 583.
- /115/ H. J. Krebs und H. P. Bonzel
Surface Sci. 99 (1980) 570.
- /116/ M. D. Blue und G. C. Danielson
J. Appl. Phys. 28 (1957) 583.
- /117/ Herrn D. Puppel
vom Institut für Werkstoffwissenschaften I sei für die Erstellung zahlreicher TEM-, Elektronenbeugungs- und EDAX-Aufnahmen sowie für seinen Rat bei deren Interpretation herzlichst gedankt.
- 118/ S. V. Radcliffe und E. C. Rollason
Iron Steel Inst. 189 (1958) 45.
- /119/ Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., II. Band, 6. Teil,
S. 1, Springer-Verlag, Berlin 1959.
- /120/ freundlicherweise durchgeführt von Herrn K.-H. Häupl aus
dem Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Wißmann.
- /121/ P. Wißmann und H. Zitzmann
Thin Solid Films 90 (1982) 329.
- /122/ freundlicherweise ausgeführt von Frau Burkhard, Institut für
Werkstoffwissenschaften IV und von Herrn Mecha, Institut für
Werkstoffwissenschaften III.
- /123/ Frl. B. Hofmann
sei für die mühevollen Durchführung der AES herzlichst gedankt.
- /124/ H. Landes
in Vorbereitung
- /125/ H. Zitzmann
Dissertation, Erlangen 1980.

Lebenslauf

	Heinrich Körner
28.01.1952	geboren in Bamberg
1958 - 1962	Volksschule in Bamberg
1962 - 1965	Oberrealschule in Bamberg
1965	Wechsel an das Dientzenhofer-Gymnasium
19.06.1971	Reifeprüfung
November 1971 - April 1973	Zivildienst
Mai 1973	Immatrikulation zum Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
März 1977	Diplom-Vorprüfung
November 1979	Diplom-Hauptprüfung
Januar 1980	Beginn der Diplom-Arbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. G. Wedler
Oktober 1980	Beginn der Dissertation
seit Oktober 1980	Mitarbeiter in Forschungsvorhaben (DFG) am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen
seit Mai 1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am gleichen Institut

